Année 1970 N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel DUMAS

Ingénieur E. N. S. C. S.

Licencié ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES ANODIQUES AUX ÉLECTRODES DE CARBONE DANS LES BAINS ALUMINO CRYOLITHIQUES

Soutenue le 1970 devant la Commission d'Examen

MM. J. P. BRENET Président

J. B. DONNET, J. GUION, C. CRUSSARD } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0038

Année 1970 N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel DUMAS

Ingénieur E. N. S. C. S.

Licencié ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES ANODIQUES AUX ÉLECTRODES DE CARBONE DANS LES BAINS ALUMINO CRYOLITHIQUES

Soutenue le devant la Commission d'Examen

MM. J. P. BRENET Président

J. B. DONNET, J. GUION, C. CRUSSARD Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. A. KIRRMAN
P. LACROUTE
H.J. MARESQUELLE
G. MILLOT

Professeurs honoraires

MM. P. DE BEAUCHAMP
L. BOISSELET
H. CARTAN
G. CERF
C. CHABAUTY
A. CHRETIEN
J. DENY
Ch. EHRESMANN
M. FRECHET
Mlle S. GILLET
A. HEE
R. HOCART
MM. A. KIRRMAN
G. LEMEE
P. L'HERITIER
A. LICHNEROWICZ
L. NEEL
Ch. SADRON
E. TERROINE
H. VILLAT
H. WEISS
Et. WOLF
J. YVON

Maître de Conférences honoraire

M. R. WEIL

Doyen

M. J.H. VIVIEN

Professeurs

MM.	H.J. MARESQUELLE	T. Biologie végétale
	H. FORESTIER	T. Chimie générale
	J. ROTHE	T. Physique du globe
	P. LACROUTE	T. Astronomie
	J.H. VIVIEN	T. Zoologie et Embryologie expérimentale
	A. MAILLARD	T. Physicohimie du Pétrole
	S. GORODETZKY	T. Physique générale et physique nucléraire
	L. SACKMANN	T. Mécanique des Fluides
	J. BYE	T. Chimie Physique
	R. LOMBARD	T. Chimie organique
Mlle	M. PEREY	T. Chimie nucléaire
MM.	S. GOLDSTAUB	T. Minéralogie et Pétrographie
	P. JOLY	T. Biologie générale
	H. BENOIT	T. Physicochimie macromoléculaire
	P. CUER	T. Physique générale et physique corpusculaire
	G. MILLOT	T. Géologie et Paléontologie
	R. LECOLAZET	T.T.P. Physique du globe
	H. SAUCIER	T.T.P. Minéralogie
	R. ROHMER	T. Chimie minérale
Mlle	A. GAGNIEU	T.T.P. Botanique

MM.	S. NIKITINE	T. Physique générale
	F. STUTINSKY	T. Physiologie générale
	B. WURTZ	T.T.P. Chimie biologique
	J. BRENET	T. Electrochimie
	G. OURISSON	T.T.P. Chimie
	A. COCHE	T.T.P. Physique nucléaire
	R. CERF	T. Physique générale
	J. FRENKEL	T.T.P. Mathématiques
	P. TAGLANG	T. Physique
	J.P. LONCHAMP	T.T.P. Physique
	A. DELUZARCHE	T.T.P. Chimie
	J.B. DONNET	T.T.P. Chimie Physique
	R. ARMBRUSTER	T.T.P. Physique
	A. ROCHE	T.T.P. Physique du globe
	L. HIRTH	T. Microbiologie
	A. SIGOT	P.S.C. Zoologie
	A. FUCHS	T. Mécanique rationnelle
	A. GALLMANN	T.T.P. Physique
	P. MIALHE	T.T.P. Physiologie animale
	J.P. EBEL	T. Chimie biologique
	J. PARROD	T.T.P. Chimie
	R. WEY	T.T.P. Chimie
Mme	D. MAGNAC	T.T.P. Physique
MM.	M. DAUNE	P.S.C. Physique
	J.P. ADLOFF	T.T.P. Chimie nucléaire
	D. BERNARD	T.T.P. Méthodes mathématiques de la physique
	E. DANIEL	T. Physique expérimentale
	P. CHEVALLIER	T. Physique
	J. GREMILLARD	T.T.P. Mécanique des fluides
	P. CARTIER	T. Mathématiques
	G. REEB	T. Topologie
	R. CHAUVIN	T. Psychophysiologie
	J. WUCHER	P.S.C. Physique
Mme	M. BRINI	P.S.C. Chimie
MM.	R. BARO	P.S.C. Physique
	H. DURANTON	P.S.C. Botanique
	R. WEISS	T.T.P. Chimie
	P. FEDERLIN	T.T.P. Chimie
	J. LERAY	P.S.C. Physique
	J.P. SCHWING	P.S.C. Chimie
	M. SIESKIND	P.S.C. Physique
	G. MONSONEGO	T. Physique théorique
	P. GABRIEL	T.T.P. Mathématiques
	C. WIPPLER	T. Physicochimie des hauts polymères indistruels
	P.A. MEYER	T.T.P. Mathématiques
	G. WEILL	P.S.C. Physique
	J.M. BLOCH	T. Chimie
	A. CLAUSS	P.S.C. Chimie
	E. FOLLENIUS	P.S.C. Zoologie
	J. LUCAS	P.S.C. Géologie
	J.J. THIEBOLD	P.S.C. Biologie animale
	G. GLAESER	T. Mathématiques
	J.H. WEIL	P.S.C. Chimie biologique
	D. FOATA	P.S.C. Mathématiques

Professeurs associés

MM.	A. BANDERET	E.A.H.P.
	R. CLELAND	Physique
	G. PEROLD	Chimie
	J. SAMPSON	Mathématiques

Maîtres de Conférences

MM.	H. DANAN	Physique
Mme	Ch.WINTER	Physique
M.	J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme	D. CAGNIANT	Chimie
MM.	X. FERNIQUE	Mathématiques
	J. STREITH	Chimie
	F. GAUTIER	Physique propédeutique
	G. SUTTER	Physique électronique
	J.M. LEHN	Chimie
	Cl. ROBERT	Physique
	Fr. LACROUTE	Biologie végétale
	A. GIRARDIE	Biologie animale
	M. GOUNOT	Botanique
	J. DEHAND	Chimie minérale
	J. PRADINES	Mathématiques
	F. BECKER	Physique mathématique
	M. KAROUBI	Mathématiques
	A. MIGNOT	Mathématiques appliquées
	R. VOLTZ	Physique théorique
	A. MICHARD	Géologie
	J.M. GIRAUD	Mathématiques
	Y. BOULANGER	Chimie biologique
	D. DACUNHA-CASTELLE	Mathématiques
	J.P. BRETAGNOLLE	Mathématiques
	J.J. RIEHL	Chimie
	C. DELLACHERIE	Mathématiques

Maîtres de Conférences associés

MM.	V. AVANISSIAN	Mathématiques
	J. APSIMON	Chimie
	R. CAIROLI	Mathématiques
	E. DADE	Mathématiques
	H. GOLDWHITE	Chimie
	G. LETTA	Mathématiques
	G. RINEHART	Mathématiques
	M. SZYMONA	Chimie biologique

Secrétaire général de la Faculté

M. G. SAINT-PE

A mes parents,
A ma femme,
A mes enfants.

En témoignage de ma profonde affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, à la Faculté des Sciences de Strasbourg, sous la direction de

Monsieur le Professeur J. P. BRENET

Qu'il trouve ici, joint à mes sincères remerciements pour son appui, ses conseils et ses encouragements, l'expression de ma respectueuse considération.

Je remercie la Compagnie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques PECHINEY pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail. Particulièrement Monsieur C. CRUSSARD, Directeur Général Scientifique, qui a accepté de le juger, Monsieur D. BERNARD, Directeur des Services de Documentation et de Recherches, Monsieur J.P. GIVRY, Directeur du Laboratoire des Recherches de Fabrication, pour leur bienveillante attention.

Je remercie Monsieur le Professeur J.B. DONNET, de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, ainsi que mon camarade J. GUION, Professeur à la Faculté des Sciences de Nice, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Je remercie très vivement le Docteur FERBER, Ingénieur en chef à la Compagnie PECHINEY, à l'origine de ce travail, le Docteur E. BARRILLON, Ingénieur à la Compagnie PECHINEY, ainsi que Monsieur M. REY, Directeur à la Société UGINE-KUHLMANN, pour leur soutien stimulant, l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et les conseils qu'ils m'ont donnés au cours de discussions toujours très fructueuses.

...'' Il est mauvais en Sciences d'avoir plus d'idées que de faits ''...

Pierre Teilhard de Chardin.
Correspondance.

INTRODUCTION

Sans avoir subi de modifications de principe, le procédé Héroult-Hall est toujours utilisé pour la fabrication de l'aluminium. L'électrolyse entre électrodes de carbones, d'alumine en solution dans un bain à base de cryolithe sodique conduit au dépôt cathodique de l'aluminium.

Toutefois les questions que l'on pouvait se poser, à propos des phénomènes intervenant dans le bain ou sur les électrodes, n'ont pas reçu d'explication définitive, voire, au mieux satisfaisante. Il en est ainsi, notamment, pour les problèmes relatifs :

- aux mécanismes d'électrodes.
- à la connaissance des entités ioniques complexes présentes dans le bain.
- aux mécanismes conduisant à la chute du rendement Faraday dans les cuves industrielles.

Ces problèmes étant évidemment intimement liés les uns aux autres.

Les mécanismes aux électrodes ont déjà suscité un très grand nombre de publications d'un intérêt inégal. En ce qui concerne les mécanismes anodiques, les derniers travaux les plus importants font le point à ce sujet. Notamment REMPEL (1), dont la littérature s'appuie essentiellement sur les travaux des auteurs Russes, FERRAND (2) dans un ouvrage dense et extrêmement touffu, BAIMAKOV et VETUYKOV (3) plus récemment et aussi JACOUD (4) qui s'attache plus spécialement à l'effet d'anode. Jusqu'ici, l'interprétation des résultats conduit à des solutions fondamentalement opposées.

L'électrolyse entre électrodes inertes (électrodes de platine par exemple) conduit à la formation d'aluminium et à un dégagement anodique d'oxygène. Le bilan chimique de la cellule correspond à la réaction (1) :

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Al + 3/2\,O_2 \qquad (1)$$

La force électromotrice de cette cellule, c'est-à-dire la tension de décomposition de l'alumine, est de 2,20 volts vers 1000°C. Si l'on utilise des électrodes de carbone, de même que dans la cellule industrielle on observe, à l'anode, un dégagement d'un mélange de CO et de CO_2. La force électromotrice de la cellule correspondante est comprise entre 0,95 et 1,17 volts : c'est-à-dire une valeur intermédiaire entre celles obtenues à partir des réactions (2) ou (3) qui sont représentatives du phénomène global dans les cas limites où le dégagement gazeux se compose uniquement de CO ou de CO_2.

$$Al_2O_3 + 3\,C \rightleftharpoons 2\,Al + 3\,CO \qquad (2)$$

$$2\,Al_2O_3 + 3\,C \rightleftharpoons 4\,Al + 3\,CO_2 \qquad (3)$$

Cette valeur intermédiaire correspondrait en fait à la force électromotrice de la cellule galvanique constituée par la chaîne suivante :

$$Al / Al^{3+} \ , \ Al\,F_6\,Na_3 \ , \ Al_2O_3 \text{ sat.} \ , \ CO, \ CO_2 / C$$

Dans la pratique, on trouve que la force contre électromotrice de la cellule d'électrolyse est variable. On observe des valeurs s'éparpillant entre 1,30 et 1,85 volt, suivant les méthodes de mesure employées. On a admis, jusqu'à présent, que les surtensions cathodiques étaient négligeables et les réactions anodiques ont été rendues responsables du fait que la tension de la cellule était intermédiaire entre les valeurs des forces électromotrices correspondant aux réactions (1) et (2) ou (3). Les diverses théories en présence vont tenter d'expliquer la différence observée entre les valeurs mesurées sur les cellules d'électrolyse et celles correspondant aux données thermodynamiques. Ces théories sont au nombre de deux et, en fait, tout revient à savoir si l'on considère le carbone comme électrochimiquement actif ou non.

DROSSBACH (6), PEARSON et WADMINGTON (7), ABRAMOV (8), pensent que le carbone est un support noble sur lequel l'ion oxygéné se décharge : les réactions de formation de CO et CO_2 étant des réactions secondaires chimiques. Leur incidence sur la tension anodique se traduit par une modification de la pression partielle de l'oxygène. Si ces réactions secondaires n'avaient pas lieu la tension d'électrolyse serait égale ou supérieure à la tension de décomposition de l'alumine. Dans ce cas on considère donc que le système $C / O_2 / O^{2-}$,... se comporte comme une électrode à oxygène fonctionnant de manière réversible (DROSSBACH avait émis auparavant l'hypothèse d'une décharge primaire du fluor).

Rappelons que cette théorie ne permet pas d'expliquer la force électromotrice résiduelle que l'on observe dans la cellule après arrêt de l'électrolyse. MASHOVETZ (9) a de plus montré qu'une électrode de ce type n'avait pas un comportement réversible et ne suivait pas la loi de Nernst. Enfin, on n'observe pas d'oxygène dans les gaz anodiques.

REMPEL (1) utilisant les études effectuées par les chercheurs Russes sur la combustion du carbone en régime chimique, interprète le premier les phénomènes anodiques en faisant intervenir la formation de complexes de surface : c'est-à-dire des composés dûs à la chimisorption de l'oxygène sur le carbone. A partir de là, REMPEL propose une théorie du processus anodique dans laquelle la tension de l'électrode serait déterminée par un ensemble de processus physico-chimique comprenant la formation des complexes de surface par chimisorption de l'oxygène après décharge de l'anion, puis la décomposition de ces complexes en anhydride de carbone et oxyde de carbone, et la désorption de ces oxydes :

$$2\ O^{2-} + x\ C^* \rightleftharpoons C_x^*\ (O_2) + 4\ e^- \qquad (4)$$

$$C_x^*\ (O_2) \rightleftharpoons (n\ CO + p\ CO_2) + q\ C^* \qquad (5)$$

$C_x^*\ (O_2)$ étant un formalisme qui veut représenter une famille de composés pour laquelle l'indice x varie avec le temps et la densité de courant, la température; chaque composé ayant une énergie d'activation qui dépend de l'activation du carbone (C^*).

- La théorie de REMPEL présente deux hypothèses nouvelles.

• Après sa décharge, l'oxygène se fixe sur des centres activés du carbone. Le nombre de ces centres varie d'une manière exponentielle avec l'énergie d'activation. Nous trouvons alors entre i_a et η_a une loi qui se traduit, pour des électrodes neuves uniquement, par une droite en coordonnées semi logarithmique sans que cela implique l'existence d'une surtension de type classique. En effet, dans cette loi que l'on peut représenter aussi par une relation du type :

$$\eta_a = a + b\ \ln\ i_a$$

le coefficient b varie avec un grand nombre de paramètre : par exemple, le vieillissement de l'anode, les conditions expérimentales, la nature du carbone; ce qui n'est pas le cas avec l'équation de Nernst dans la théorie classique. En fait, sans réfuter que la densité des particules se déchargeant à l'anode découle d'une répartition du type Maxwell-Boltzmann, REMPEL utilisant les travaux relatifs à l'étude des réactions catalytiques hétérogènes, introduit le concept supplémentaire de surface non uniforme sur le plan énergétique, sans le mettre en équation.

• La décomposition des oxydes de surface et la désorption des produits de

décomposition imposent leur cinétique à la réaction globale d'électrode. Ce qui est l'indice d'une surtension de réaction classique.

Cette théorie s'appuie surtout sur des travaux relatifs à la combustion des carbones en régime chimique et pas encore sur un nombre suffisant de preuves expérimentales. Elle reste encore énoncée sous une forme très descriptive et l'explication des phénomènes relève d'une philosophie peu satisfaisante. Elle a, dans l'ensemble, été adoptée par les chercheurs Russes. Indépendamment, la participation au processus des oxydes de surface ne cesse d'être confirmée (10, 11).

D'autres études s'appuient sur les théories classiques de la surtension en adoptant le langage de REMPEL. Elles considèrent cependant que l'étape qui impose sa cinétique à l'ensemble des réactions anodiques est, soit la diffusion des ions oxygénés vers la surface de l'anode, soit le processus de décharge (12) aussi bien que la lente décomposition des oxydes de surface (13, 14).

Il est curieux de remarquer que la plupart des théories ont été échaffaudées en partant d'un nombre de données expérimentales insuffisant. Il n'a notamment, pas été fait jusqu'ici une étude systématique de l'influence de la phase solide dans ces mécanismes comportant une série de réactions en milieu hétérogène. C'est pourquoi, nous avons axé pratiquement toutes nos études sur ce point précis. A savoir, quelle pouvait être l'influence de la structure et de la texture des carbones sur le processus anodique. Il est en effet à remarquer que sur une surface solide poreuse, le calcul de la densité de courant, variable primordiale dans l'étude des réactions électrochimiques, reste assez aléatoire tant que l'on ne connaît pas la surface réelle de réaction. Nous avons ensuite cherché à confirmer l'influence des complexes de surface sur le processus anodique par des études de cinétique électrochimique et tenté de montrer si l'on devait s'attendre effectivement à une surtension de réaction.

Nos résultats ont été dans la mesure du possible confrontés à des études antérieures dont il a été fait une revue critique. Notre conclusion tend à dégager la théorie des processus anodiques telle que nous pouvons la concevoir à partir de notre apport expérimental.

Chapitre I

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I – MONTAGES EXPERIMENTAUX

Nous avons été conduit dans nos expériences à tracer des courbes tension-densité de courant (appelées encore courbes de polarisation, improprement)

- soit point par point,
- soit en continu.

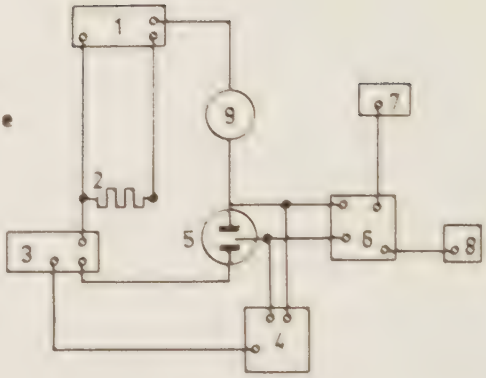
Dans le premier cas, chaque point correspond a un état stationnaire. Dans le deuxième cas, si les phénomènes de diffusion ou de transport de masse interviennent nous aurons un tracé qui tendra vers la courbe correspondant à l'état stationnaire pour les vitesses de balayage les plus faibles.

Nous utilisons un dispositif classique d'étude à trois électrodes. Les tensions des électrodes de travail sont prises par rapport à une électrode de référence. La figure 1 donne le schéma des montages et les appareils utilisés.

1) Montage intensiostatique (tracé point par point).

L'intensité aux bornes de la cellule d'électrolyse est délivrée par un ampérostat qui dans les conditions d'utilisation maintient le courant constant avec une précision de 0,1% . Un enregistreur multipistes permet de suivre en fonction du temps les variations de la tension aux bornes de la cellule ou bien entre l'électrode de référence et les électrodes de travail. Périodiquement nous notons très précisément cette tension à l'aide des indications données par un millivoltmètre numérique muni d'une imprimente.

Montage intentiostatique
avec système de coupure



1- Amperostat Tacussel ASA 10-50

2- Resistance de Référence

3 - Système de coupure du courant

4 - Oscilloscope Tektronix type 581 A
muni d'une caméra Polaroid

5 - Cellule d'Electrolyse

6 - mVmètre numérique Solartron LM 1420-2

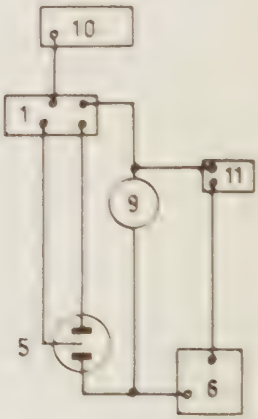
7 - Enregistreur graphispot Sefram

8 - Imprimante Addo

9 - mAmètre

10 - Pilote Servovit Tacussel

11 - Enregistreur XY Sefram Luxytrace



Montage
potentiocinetique

Figure 1 :

Schema des montages expérimentaux et références de l'appareillage utilisé

Nos premières courbes ont été tracées de cette manière sans faire la correction correspondant à la chute ohmique dans le circuit : la part la plus importante, pour des densités de courant supérieures à 0,25 A/cm², étant due au dégagement gazeux. Par la suite, nous avons mis au point un système de coupure rapide du courant permettant de s'affranchir de tous les termes ohmiques en ne changeant rien au profil de distribution des ions à l'interface et au sein de la solution.

Le principe du dispositif est le suivant. Lorsque nous polarisons entre base et collecteur un transistor de puissance placé en série dans le circuit de mesure on bloque le passage du courant. Le temps de coupure dépend des caractéristiques du transistor. Celui-ci est polarisé par une pile et la coupure enregistrée sur un oscilloscope cathodique muni d'une caméra Polaroïd. En fait, il nous a fallu placer plusieurs transistors en parallèles de manière à diminuer la résistance interne de l'ensemble. Ceci pour deux raisons :

- une augmentation de température du transistor, par effet Joule, aurait modifié ses caractéristiques en cours de mesure,
- les caractéristiques de notre ampérostat ne lui permettaient pas de débiter et de réguler dans un circuit trop résistant.

Un système supplémentaire permet de temporiser la coupure par rapport au déclenchement du balayage de l'oscilloscope de manière à obtenir directement, sur la photo, le saut de potentiel correspondant au circuit résistant.

Il nous a fallu prendre des précautions multiples pour nous affranchir des parasites. Tous les systèmes de connexion ont été blindés. Nous avons utilisé des transistors de type pNp coupant 10 ampères en 10^{-5} seconde. Nous avons d'abord testé notre appareil en utilisant des circuits analogiques dont les caractéristiques étaient connues et proches de celles de notre cellule. Puis, nous avons vérifié sur une série de bains que nous obtenions les mêmes indications avec un système de coupure différent utilisant un plongeur électromagnétique et coupant le courant en 10^{-7} seconde. Nous donnons, figure 2, le cliché d'une coupure obtenue avec une anode de Graphite Nucléaire sous une densité de courant de 0,4 A/cm².

La précision de nos mesures est de ± 10 mVolt pour les tensions correspondant à des densités de courant inférieures à 0,4 A/cm². Au-delà, la précision tombe à ± 15 mVolt car la variation de tension due au dégagement gazeux est très rapide. Il est alors difficile de saisir visuellement sur le voltmètre numérique le potentiel correspondant exactement à la coupure.

2) Montage Cinétique (tracé en continu)

Le système pilote permet de programmer une vitesse d'exploration en intensités ou en tensions, et ensuite, d'effectuer des balayages multiples. Le tracé des courbes se fait automatiquement à l'aide d'un enregistreur XY Sefram.

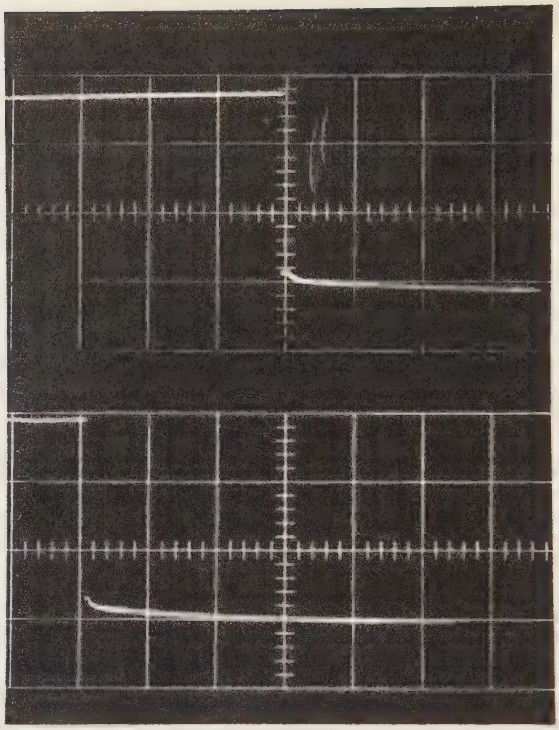


Figure 2

Photographie d'une coupure : ordonnées 50 mV/cm — abscisses, μ seconde/cm.

II — CELLULE D'ELECTROLYSE (figure 3).

Nous avons utilisé pour nos mesures la cellule d'électrolyse de FERBER (15). Cette cellule est excellente dans son principe, pourtant elle peut se révéler d'un usage extrêmement lourd, du fait de sa complexité, en ralentissant le rythme expérimental. Néanmoins, nous l'avons choisie pour ses multiples qualités qui permettent de garantir et de fixer avec précision les paramètres d'étude les plus importants.

Cette cellule comporte un corps en nitrure de Bore. Ce matériau est un excellent isolant électrique ($\rho = 10^4$ Ωcm à 1000°C). De plus, il possède sur l'alumine frittée l'avantage d'être facilement usinable, moins sensible au choc thermique, et de ne pas se solubiliser dans des bains non saturés en alumine.

1) Cathode

La cathode est constituée par une couche d'aluminium liquide en contact avec un bloc de Borure de Titane serti dans un cylindre de graphite. Le Borure

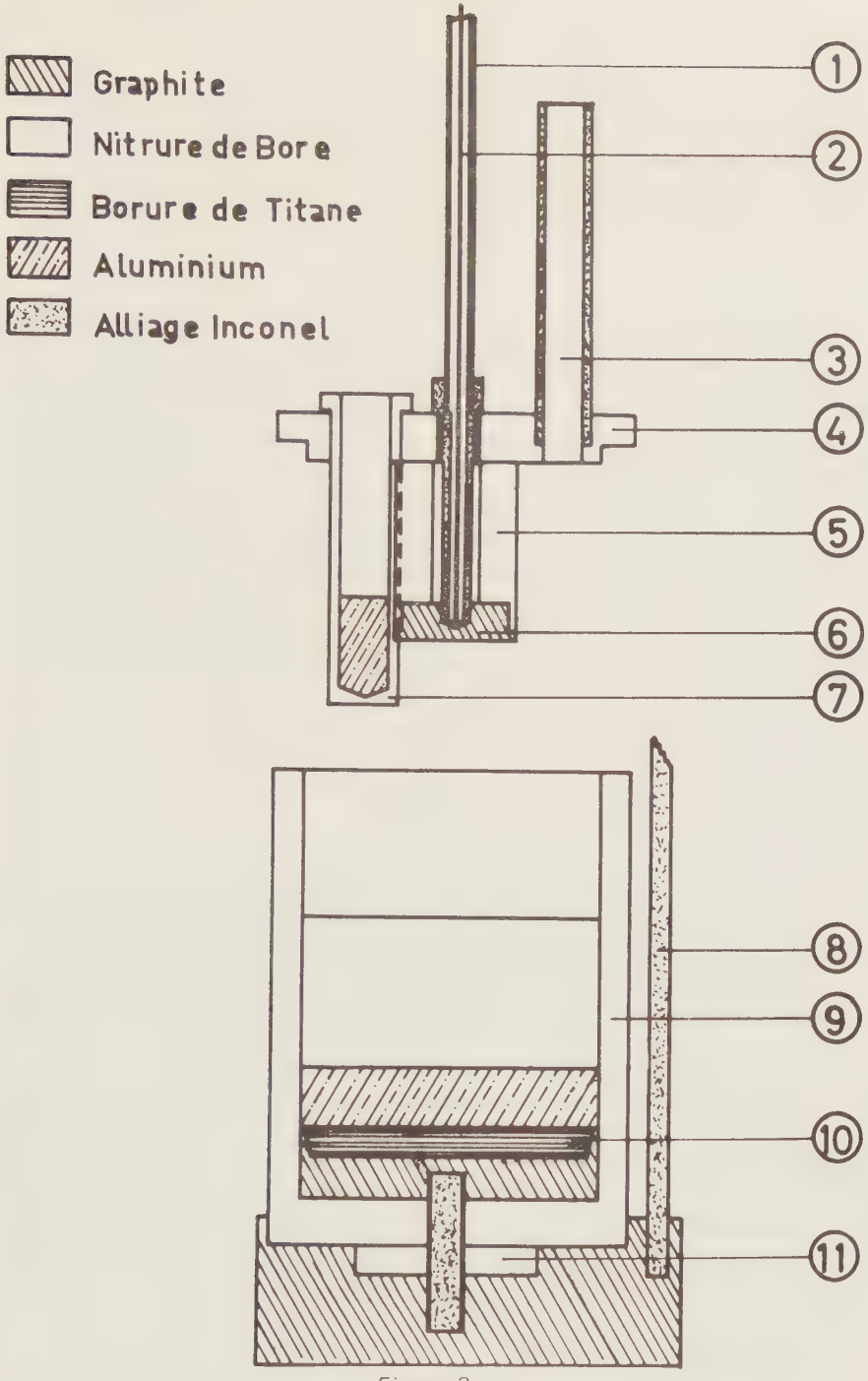


Figure 3 :

Coupe transversale de la cellule d'électrolyse.

1 - Tube amené courant de l'anode — 2 - Thermocouple — 3 - Tube alimentation en alumine
4 - Couvercle de la cellule — 5 - Gaine protège anode en nitrure de bore — 6 - Anode
7 - Electrode de référence — 8 - Tige amené courant cathode — 9 - Cellule d'électrolyse
10 - Plaque borure de titane — 11 - Joint d'étanchéité en nitrure de bore.

de Titane qui, à la température expérimentale, ne forme pas d'alliage avec l'aluminium est parfaitement mouillé par celui-ci. Cette propriété permet d'obtenir une surface cathodique plane reproductible. Nous évitons ainsi la formation de carbure d'aluminium et de plus nous fixons avec une grande précision des paramètres tels que : distance interpolaire et densité de courant cathodique.

2) Anode

L'anode est constituée par une variété de carbone. Nous lui avons donnée une forme telle qu'on puisse la sertir dans un bloc de Nitrure de Bore. Ceci nous permet, quelle que soit la hauteur du bain dans la cellule, d'avoir toujours la même surface anodique et de définir très précisément la densité de courant anodique.

Toutes nos anodes ont été préparées par usinage au tour. Elles possèdent un diamètre de 30 mm et une épaisseur, en contact avec le bain, de 2 mm.

Le courant est amené à l'anode par un tube à l'intérieur duquel nous pouvons glisser un thermocouple de manière à effectuer une prise de température pratiquement à l'interface. L'anode est solidaire du couvercle de la cellule sur lequel nous fixons le tube d'alimentation en alumine et une partie de l'électrode de référence.

III – DISPOSITIF EXPERIMENTAL (figure 4).

1) Enceinte d'isolement.

La cellule d'électrolyse est placée à l'intérieur d'un tube en acier qu'un dispositif, comprenant un joint d'étanchéité serré entre deux surfaces refroidies par une circulation d'eau, permet de fermer hermétiquement. Ce tube d'acier joue le rôle de cage de Faraday au regard des influences de nature électromagnétique engendrées par le passage du courant dans l'enroulement chauffant du four. De plus, il permet de travailler sous atmosphère de gaz inerte.

La partie supérieure de l'enceinte comprend une série de passages souples permettant une certaine mobilité du dispositif expérimental à l'intérieur de l'enceinte tout en conservant l'étanchéité du système. Un regard en plexiglass permet de guider les manipulations effectuées. Un système de tubulure avec un robinet à double corps permet, dans un premier temps d'effectuer un vide primaire afin d'éliminer l'oxygène de l'enceinte, puis de procéder à une circulation d'argon que l'on maintiendra durant toute l'expérience.

2) Chauffage et régulation.

Le tout est placé à l'intérieur d'un four bien calorifugé à enroulement super kanthal. La régulation de la marche est assurée par un pyrectron fonctionnant en régime tout ou rien, commandé par un thermocouple placé au niveau de la spire centrale du four. Un auto-transformateur permet une alimentation sous

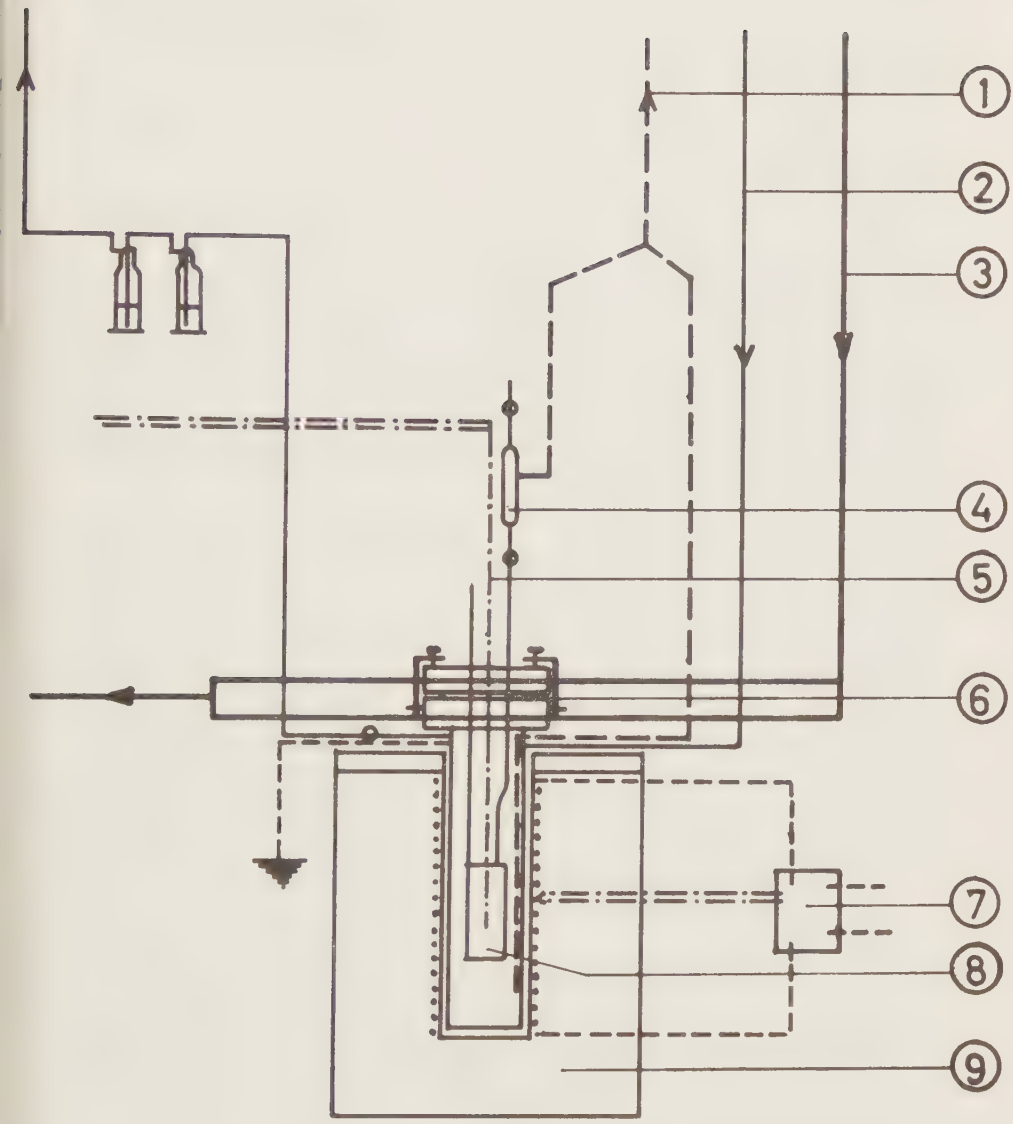


Figure 4 :

Schéma du dispositif expérimental.

1 - Canalisations reliées à une pompe à vide — 2 - Circulation Argon — 3 - Circuit de refroidissement — 4 - Sas d'alimentation en alumine — 5 - Thermocouple — 6 - Joint d'étanchéité — 7 - Bloc de régulation en température — 8 - Cellule d'électrolyse — 9 - Four.

tension variable. Ce système assure le chauffage du four en fonction de la température désirée. Celle-ci est mesurée, à l'intérieur de la cellule, à l'aide d'un thermocoax Philips étalonné aux températures de 630,5° et 960,1°C. La calorifugation du four, la bonne régulation, le rôle de l'enceinte et les dimensions de la cellule, permettent de réduire les gradients de température et d'assurer celle-ci avec une précision de ± 1°C au voisinage de l'électrode. Ce qui est suffisant.

IV – DISPOSITIF D'ALIMENTATION EN ALUMINE.

Nos expériences sont effectuées à taux constant en alumine ce qui pose le problème de l'alimentation régulière du bain en cours d'électrolyse. Nous avons essayé d'introduire le produit sous diverses formes : alumine en poudre, en pastilles, canne en alumine plongeant dans le bain durant l'électrolyse. Il semble, compte tenu de la vitesse de dissolution des échantillons et des difficultés d'ordre technologique, que le taux d'alumine soit maintenu au mieux par l'utilisation de billes en alumine activée (diamètre 1 à 1,5 mm) que l'on introduit par l'intermédiaire d'un sas, l'alumine activée étant un produit poreux ayant subi un traitement spécial en vue du développement de sa surface.

A titre de comparaison, voici les analyses des taux d'alumine avant et après électrolyse dans des bains alimentés par deux méthodes différentes :

- alimentation avec cannes plongeant dans le bain (1)
- alimentation par introduction de billes (2)

Teneur du bain	1		2	
	avant	après	avant	après
Al_2O_3, % poids	10,50	9,80	9	9,03
AlF_3, % poids	–	–	6	5

Le taux d'alumine en début d'électrolyse correspond à un bain saturé.

V – MODE OPERATOIRE.

Avant chaque expérience nous préparons un cylindre de bain ayant la composition et le poids désirés par fusion dans un creuset en nitrure de bore, puis solidification dans un creuset en graphite. Nous ne pouvons pas introduire directement un mélange de poudre dans la cellule. En effet, l'aluminium

cathodique fondant vers 660°C, bien avant le bain, se mélangerait à la poudre directement à son contact pour donner une suspension de bain dans le métal après fusion de la poudre. La séparation en deux couches distinctes étant longue et difficile du fait de la proximité des densités du métal et du bain.

Une fois le montage de la cellule effectué, nous disposons à l'intérieur le pion d'aluminium cathodique au-dessus duquel nous suspendons le bloc de bain. La cellule est alors descendue dans l'enceinte qui a été auparavant placée dans le four. Le couvercle de la cellule et l'électrode de référence sont solidaires de la partie supérieure de l'enceinte que l'on fixe par un dispositif à vis pour réaliser l'étanchéité. Ensuite, on effectue le vide à l'intérieur de l'enceinte avant de la placer sous atmosphère d'argon.

On effectue la montée en température en maintenant le couvercle de la cellule suspendu au-dessus du bain jusqu'à la fusion. Le dispositif souple permet alors de descendre l'anode et l'électrode de référence jusqu'à la position de travail. Le contact s'établit entre les électrodes et le bain. Le thermocouple situé à l'intérieur de l'anode permet d'effectuer une correction de température, si cela est nécessaire pour atteindre le palier désiré. Nous laissons la température se stabiliser avant de commencer les mesures.

En fin d'expérience on procède au démontage de l'ensemble. Pour cela, la température est montée à environ 50°C au-dessus de la température expérimentale, le bain est coulé dans un creuset en graphite et le démontage de la cellule effectué à chaud.

Après chaque expérience il faut changer toutes les pièces en graphite de la cellule. On doit également nettoyer la cellule et dresser, au tour, les faces interne et externe de la base de la cellule pour assurer une bonne étanchéité lors d'une expérience ultérieure. La plaque de borure de titane est nettoyée à la meule pour la débarrasser d'une couche de métal et de scories de bain. On doit également nettoyer la face interne du container en nitrure de bore constituant une partie de l'électrode de référence et nettoyer le fil de tungstène assurant le contact.

VI – PRODUITS UTILISES.

1) Cryolithe sodique et cryolithe lithique.

Nous avons utilisé de la cryolithe préparée suivant les méthodes décritent par ROLIN (16)

- soit par fusion d'un mélange en quantité stœchiométrique de NaF ou de LiF (produit puriss. pour analyse) et de AlF_3 purifié par sublimation sous vide (17).
- (uniquement pour la cryolithe sodique) soit par frittage à 800°C, pendant 30 minutes du même mélange stœchiométrique.

Les points de fusion obtenus sont de 1008°C pour la cryolithe sodique et de 784°C pour la cryolithe lithique. Soit en excellent accord avec les données de la littérature.

Pour nos expériences d'orientation nous avions utilisé de la cryolithe naturelle du Groenland (Danemark) qui contient quelques impuretés (CaF_2, SiO_2,...).

L'alumine du bain était un produit pur, pour analyse, préparé par la Société Péchiney, suivant le procédé Bayer. L'alumine d'addition a été fournie par la Société Desmarquest.

2) Tungstène, Aluminium, Borure de Titane.

Le tungstène provenait de la Compagnie industrielle des Métaux pour l'électronique ou de la Société Bocusse. Il était d'une très grande pureté, de même que l'aluminium produit par la Société Mercus.

Les plaques en borure de titane ont été fournies par la Société Ugine-Kuhlmann. Le nitrure de bore, sous forme de rondins (diamètre 80 et 26 mm) par la Société Union Carbide.

Chapitre II

CHOIX DES CARBONES
PREPARATION DES ANODES

I — STRUCTURE ET TEXTURE DES CARBONES.

La structure d'un corps est l'arrangement entre celles des particules élémentaires de ce corps. A l'exception du diamant, tous les carbones présentent une structure feuilletée bi-périodique dont l'élément fondamental est la symétrie hexagonale. Parmi les carbones, seul le graphite présente une structure tri-dimensionnelle par empilement ordonné des feuillets plans.

La texture d'un corps pourra être définie comme la configuration de l'interface matière-vide. L'étude de la porosité donnera une image de la texture. Sa connaissance est importante puisque par son intermédiaire vont se créer les contacts conduisant à une réaction. On désigne par porosité tous les espaces vides que contient un corps : crevasses, fissures, pores, cavités fermées ou cavités ouvertes sur un pore. Une conséquence de la texture poreuse sera l'importance de la surface totale du solide par rapport à sa surface géométrique.

On classe les pores en différents groupes en admettant arbitrairement qu'ils se caractérisent par leur diamètre. Ce qui revient à leur attribuer, par souci de simplification, une forme cylindrique ou sphérique. On peut distinguer :

- les macropores dont le diamètre est supérieur à 0,1 μ;
- les pores de transition dont le diamètre est compris entre 0,01 et 0,1 μ;
- les micro et ultrapores dont le diamètre est inférieur à 0,01μ.

La majeure partie de la surface est liée à la porosité de cette dernière catégorie.

En effet, considérons une famille groupant les pores de type sphérique ayant même diamètre. A volume égal, la surface d'un ensemble de sphères est inversement proportionnelle à leur diamètre. Ce qui fait qu'à volume égal, chaque famille représentera une surface d'autant plus grande que le diamètre des pores qu'elle contient sera plus petit.

Une partie de la porosité a pu être fermée (obturation des pores) par le traitement thermique. Il lui correspond une surface qui n'est pas atteinte par les méthodes utilisant la pénétration d'un fluide. Seule alors l'étude par diffusion des rayons X aux petits angles permet d'atteindre la surface totale correspondant à une porosité ouverte ou fermée.

On a une image de la texture poreuse par l'intermédiaire de mesures donnant les paramètres suivants :

- surface totale (en m^2/g par la méthode BET ou la diffusion des R. X.)
- porosité totale ou volume total des pores (en cm^3/g) obtenue à partir des mesures de densité ou d'adsorption.
- porosité différentielle ou distribution du volume des pores en fonction de la dimension de leur rayon.
- spectre des pores ou distribution du nombre de pores en fonction de la dimension de leur rayon.

II – ESSAI DE CLASSIFICATION DES CARBONES (18).

Le choix comme premier paramètre d'étude de la surface spécifique BET nous a amené, pour prendre un domaine de surface aussi grand que possible, à choisir des carbones appartenant à des classes bien distinctes. Nous verrons que cela nous conduit à l'étude de corps différents également dans leur structure.

1) Généralités.

On définit un carbone comme un corps constitué essentiellement de l'élément C, à l'exclusion des produits organiques de haute masse moléculaire. A partir de produits de départ extrêmement variés on obtiendra :

- par pyrolyse en phase vapeur, les noirs de carbone et les pyrocarbones,
- par pyrolyse en phase condensée, les carbones compacts ou cokes.

le mode de formation déterminant les propriétés. Suivant que le carbone, par un traitement thermique à des températures supérieures à 1600°C, donnera ou non du graphite, on distinguera deux classes :

- les carbones non graphitables, qui présentent peu d'évolution jusqu'à des températures supérieures à 2000-2500°C,
- les carbones graphitables, qui se graphitisent de façon progressive.

En fait, on parlera plutôt dans le premier cas de carbones mal graphitables puisque tous les carbones se graphitent au-delà de 3.000°C.

2) Graphitation et degré de graphitation (19).

Les carbones prégraphitiques sont constitués par un empilement désordonné des feuillets élémentaires bipériodiques. La graphitation sera une transformation structurale au cours de laquelle, sous l'action de la chaleur, nous aurons :

- un réarrangement des défauts d'empilement,
- un développement des dimensions des feuillets élémentaires (polymérisation),
- une disparition des défauts structuraux de la couche élémentaire.

On tend donc par une transformation statistiquement homogène vers le graphite. On devrait pouvoir se faire une image globale de ces transformations mais il n'existe aucun indice véritablement représentatif du degré de graphitation. Par exemple, l'indice de FRANKLIN (20) rend compte uniquement de la disparition des défauts d'empilement.

On peut toutefois, d'une manière peut-être arbitraire, classer les échantillons suivant une aptitude à la graphitation tel qu'on peut la déduire des propriétés globales du groupe auquel ils appartiennent. Le classement nous rendra compte de la différence de structure des carbones que nous avons examinés.

3) Carbones graphitables et non graphitables.

Si au cours du pyro-traitement le corps de départ passe par une phase liquide qui subsiste jusqu'à des températures de l'ordre de 400 à 600 C, on obtient généralement un carbone graphitable. Si par contre on passe définitivement par une phase solide à basse température, le carbone obtenu est généralement non graphitable. Une réticulation précoce empêchera notamment le départ de matières volatiles. Ainsi avec les corps riches en oxygène on obtient des carbones dont les couches élémentaires sont liées par des ponts latéraux empêchant toute réorientation.

Sur le plan cristallographique, il en résulte pour les carbones non graphitables un espacement moyen inter-feuillets ($\sim$ 3,7 Å) supérieur à celui que l'on trouve dans les carbones graphitables ($\sim$ 3,44 Å). Le terme de l'évolution étant le graphite qui présente un espacement de 3,35 Å.

III – EVOLUTION DE LA TEXTURE AU COURS DE LA COMBUSTION.

La texture de l'échantillon examiné ne doit pas évoluer au cours de la combustion en régime d'électrolyse. Nous aurions alors une variation incontrôlable de paramètres tels que la surface de réaction ou la réactivité chimique. On sait en effet que lors de la combustion en régime chimique par des réactifs moléculaires (CO_2, O_2) les corps microporeux présentent une évolution de surface en fonction du degré d'usure des grains. Les courbes en cloche obtenues correspondent à l'influence de deux phénomènes simultanés tour à tour prépondérant. Parallèlement à l'ouverture de la porosité fermée et à l'accroissement du volume des pores, qui amènent une augmentation de la surface, la coalescence

des pores due à la disparition des parois, conduit à une diminution de la surface. A partir d'un certain degré d'usure, c'est ce second phénomène qui l'emporte. l'oxydation par l'oxygène atomique (21) par contre ne touche que la surface externe et ne conduit à aucune variation de la surface spécifique.

On peut penser que l'acte de transfert électronique conduit à la formation d'oxygène atomique ou d'oxygène moléculaire qui se chimisorberont. Toutefois, l'existence de complexes de surface stables montre en tout cas que le second processus est prépondérant. On sait (21), en effet, que l'oxygène atomique forme des complexes de surface peu stables.

Même si nous admettons qu'il peut y avoir modification de la surface spécifique de l'anode, il faut remarquer que la surface de combustion, dans nos expériences, est un plan anodique comportant des grains ayant tous les degrés d'usure, ce qui doit statistiquement représenter un degré d'usure moyen qui n'évolue pas en cours d'électrolyse. A ce degré d'usure moyen sera attaché une grandeur de la surface spécifique qui correspondra à la surface moyenne : c'est à-dire à la valeur moyenne de la surface obtenue à partir de la courbe de variation de la surface en fonction du degré d'usure, en régime chimique. C'est pourquoi les valeurs de surface spécifique BET que nous utilisons dans nos expériences sont les grandeurs moyennes.

Il est impossible, après électrolyse, de vérifier s'il y aurait eu évolution de la surface car le bain en pénétrant dans les pores, puis en se solidifiant lors du démontage, forme une couche sur l'anode qui empêche toute mesure de surface.

IV– PREPARATION DES ANODES

La plupart de nos anodes ont été préparées par le Laboratoire des Recherches de Fabrication de la Compagnie Pechiney en suivant le mode de fabrication des anodes du type "précuites" utilisées dans l'industrie de l'aluminium.

Une certaine granulométrie d'un coke industriel (coke support) est mélangé avec un brai obtenu à partir d'un goudron, haute température, formant liant. Le mélange est pressé, cuit sous atmosphère d'azote ou d'argon. Le cycle de cuisson a été le même pour toutes les anodes (montée en température 20°C par heure - palier de 5 heures à la plus haute température de traitement. H.T.T.). On obtient alors un produit hétérogène, formé d'un coke support et du brai cokéfié constituant le liant (le brai H.T. donne un coke graphitable), dans lequel on taille les anodes.

Toutes les indications concernant les anodes ont été réunies en annexe.

V – MESURE DES SURFACES.

Les mesures de surface BET ont été effectuées, pour la plupart des échantillons, par le Laboratoire de Recherches de Fabrication de la Société

Péchiney. L'appareil utilisé a été décrit par JOY (22). Les isothermes d'adsorption obtenus avec nos échantillons permettent d'appliquer l'équation BET classique (23) pour calculer le volume v_m de la monocouche du gaz adsorbé sur la surface. La connaissance de ce volume permet d'atteindre aisément la surface de l'échantillon en admettant que les molécules sont sphériques et disposées suivant un arrangement hexagonal compact

$$S = \frac{v_m}{V_M} \; N_A \cdot s$$

V_M étant le volume molaire de l'adsorbat, N_A le nombre d'avogadro et s la section efficace de la molécule du gaz. La section efficace de la molécule d'azote a été prise dans nos calculs égale à 16,2 $Å^2$ à - 195°C.

L'incertitude sur la mesure étant de l'ordre de ± 1 % .

Chapitre III

CHOIX D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE

I – GENERALITES.

L'utilisation d'un montage classique à trois électrodes permet de suivre les phénomènes engendrés par le passage d'un courant à une interface par rapport à une électrode dans laquelle ne passe aucun courant et dont la tension pourra être considérée comme stable dans les conditions d'utilisation.

Dans les solutions aqueuses il a été ainsi possible de définir, puis de réaliser une électrode servant de référence dont la tension a été prise comme zéro de l'échelle des différences de tension. Dans les sels fondus la diversité de solvants autant que celle des températures obligent la plupart du temps à choisir une électrode de comparaison spécifique du milieu et du domaine de température. Une monographie importante (24) a été consacrée récemment aux électrodes de référence dans les sels fondus.

Les conditions dans lesquelles doit fonctionner une électrode pour être considérée comme référence ont été définies dans deux articles de PIONTELLI (25, 26). Les conditions thermodynamiques auxquelles doit répondre la réaction caractéristique de son interface seront contrôlées par l'étude de la réversibilité, de l'impolaripabilité, de la reproductibilité et de la stabilité de l'électrode. La place de l'électrode dans la cellule ne devra pas modifier la répartition des lignes de courant; de plus, l'interface devra être située en dehors de ces lignes de manière à ce que l'équilibre ne soit pas perturbé par des phénomènes de transport ou de diffusion engendrés par le passage du courant.

II – CHOIX D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE.

Dans les bains alumino-cryolithiques les critères thermodynamiques ne sont pas suffisants pour sélectionner une électrode de comparaison. On doit également tenir compte des difficultés technologiques posées par l'agressivité du fluor vis-à-vis des matériaux et par le pouvoir solvant de la cryolithe.

Les électrodes non spécifiques (par ex. Ag/Ag^+ , Cl_2/Cl^-) demanderaient, pour être utilisables, des modifications entraînant certainement une moins grande stabilité du système. De plus, un emploi ne se justifie pas puisqu'il existe un certain nombre d'électrodes spécifiques (c'est-à-dire réversible par rapport à un ion de la solution) qui ont déjà été utilisées avec un certain succès. Nous allons étudier successivement ces électrodes que nous classerons en trois groupes :

- les électrodes à gaz
- les électrodes du deuxième genre,
- les électrodes métalliques (ou du premier genre).

1) Electrodes à gaz.

Dans son principe une électrode à gaz doit être constituée par un support, métallique ou non, présentant une grande porosité sur lequel circule un gaz dont la phase oxydée se trouve à l'état d'ions dans la solution. On peut considérer que le support se comporte comme un réservoir, inerte par rapport au gaz, que l'on alimente par un faible débit pour compenser les pertes dues aux bulles de gaz qui s'échappent.

a - Electrode à oxygène :

Une des conditions de stabilité du système O^2/O^{2-} est que l'activité de l'ion O^{2-} reste constante. Il serait donc délicat d'utiliser cette électrode justement dans les bains où l'ion O^{2-} sous sa forme complexée subit l'électrolyse. Nous serions réduits à ne travailler que dans des bains légèrement sursaturés en alumine ou à contrôler parfaitement la teneur tout au long de l'électrolyse, ce qui s'avère très délicat même si l'on alimente le système en continu.

■ Electrode avec support métallique

Dans les bains alumino-cryolithique on utilise généralement le platine comme support. Il apparaît que cette électrode se comporte comme un système quasi réversible lorsque l'on prend de très grandes précautions. MASHOVETZ (9) a montré que ce système ne suivait pas la loi de Nernst lorsque la pression partielle d'oxygène était inférieure à 1 Atm. THONSTAD (27) a montré que la stabilité pourrait ne pas être excellente et l'on peut supposer que les conditions d'utilisation exige un platine d'une très grande pureté et un gaz oxygène très pur et parfaitement desséché. A notre connaissance cette électrode n'a pas été utilisée comme référence en régime d'électrolyse.

■ Electrode avec support carbone

Il apparaitrait d'après VETUYKOV et al. (28) que cette électrode se comporte comme une indication à CO_2. Nous traiterons le problème dans le paragraphe suivant.

b - Electrodes à CO et CO_2 :

Actuellement la théorie des électrodes à CO_2 se complète. Il apparaît (29,30) que cette électrode est réversible par rapport à l'ion carbonate CO_3^{2-} comme on pourrait déjà le supposer après les études de REY (11). Il intervient notamment en solution l'équilibre suivant :

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-} \qquad (I)$$

De ce fait, le système souffre du même inconvénient de principe que le précédent et demande que l'on opère dans un bain où l'activité en ion O^{2-} reste constante.

Cette électrode a été très souvent utilisée, en prenant comme support du carbone ce qui ne semble pas très heureux. La stabilité est atteinte au bout d'un certain temps, sans doute le temps qu'il faut pour que l'équilibre (I) s'établisse. ANTIPINE (31) pense que l'on doit polariser l'électrode avant utilisation pour atteindre plus vite la stabilité.

Actuellement (30) on s'oriente vers des réalisations de plus en plus satisfaisantes sur le plan théorique et sur le plan technologique en prenant un support métallique.

2) Electrodes du deuxième genre.

Elles se composent d'un métal et d'un sel de ce métal peu soluble dans le solvant.

L'électrolyte doit contenir l'anion du sel et l'électrode est réversible par rapport à cet anion.

Electrode $Sn/SnO_2/O^{2-}$.

Cette électrode a été mise au point par DUCOURET et ROLIN (32). SnO_2 était intéressant car il est assez peu soluble dans la cryolithe et a une très bonne résistance au choc thermique. Par contre SnO_2 est facilement réductible par l'oxyde de carbone qui est un produit d'électrolyse. De plus sa réversibilité par rapport à l'ion O^{2-} et le coefficient de température élevée de sa réaction exige que l'on maintienne constantes la teneur en alumine et la température.

3) Electrodes métalliques (ou du premier genre).

Ces électrodes sont réversibles par rapport à un cathion métallique présent

dans l'électrolyte. Ces électrodes sont bonnes dans leur principe dans la mesure où elles sont instantanément réversibles à haute température. Dans les bains alumino-cryolithique les cathions présents sont Na^+ et Al^{3+} . Nous allons examiner successivement les deux possibilités.

a - Electrode Na/Na^+ .

A la température d'expérience le sodium est gazeux et il serait très délicat de mettre au point une électrode de ce type qui semble convenir à des températures moins élevées. En théorie cette électrode est la meilleure puisque l'ion sodium ne participe pas à la réaction cathodique et que sa faible polarisabilité fait qu'il n'est pas complexé en solution. Cette électrode est réversible par rapport à la réaction :

$$Na_{(g)} \rightleftharpoons Na^+ + e^-$$

Une tentative (33) a été faite pour adapter aux bains fluorés cette électrode en utilisant un alliage de Al-Na dont la teneur en Na est stabilisée par un alliage Pb-Na (les solubilités relatives de Pb dans Al et de Al dans Pb étant faibles). Cette électrode semble tout à fait correcte mais son utilisation est limitée à des bains dont la température ne dépasse pas la température d'ébullition de Na, soit environ 885 °C. Ce qui nous obligerait à travailler dans des bains à base de cryolithe lithique.

b - Electrode Al/Al^{3+} .

Par le fait, soit d'objections d'ordre théorique, soit de difficultés technologiques qui rendent inutilisables les autres systèmes au regard de la précarité de leur stabilité, il nous a semblé que l'électrode de référence préconisée et utilisée par PIONTELLI (34) convenait le mieux à notre étude. Qu'elle était à la fois la plus sûre et la plus simple à mettre en œuvre bien que les ions Al^{3+} participent à la réaction cathodique.

La tension de cette électrode est donnée par l'équilibre suivant :

$$Al_{(l)} \rightleftharpoons [\, Al^{3+}, \text{complexé} \,] + 3e^-$$

Cette tension est donc fonction de l'activité de l'aluminium et des ions Al^{3+} complexés. La stabilité du système est conditionnée par la constance de ces grandeurs.

On peut toutefois se demander si des réactions secondaires du type

$$2\,Al_{(l)} + Al^{3+} \rightleftharpoons 3Al^+$$

et par la présence d'ions Al^+ dans la solution ne risque pas de donner une instabilité à l'électrode du fait de l'instauration d'une tension mixte de ce type :

$$Al_{(l)} \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$$

$$Al_{(l)} \rightleftharpoons Al^{+} + e^-$$

Une première version de cette électrode a été mise au point par GRJOTHEIM (35). Elle ne convient pas dans nos bains car son domaine d'utilisation est limité à 850°C. PIONTELLI (34) par contre utilise dans des conditions de travail voisines des nôtres un système qu'il améliora par la suite (36).

b_1 - Activité de l'aluminium.

L'activité du métal pur peut être modifiée par la dissolution de métaux. On sait (37) en effet que l'aluminium est un très bon solvant pour tous les métaux. Pour la plupart d'entre eux les diagrammes activité de l'aluminium = f (fraction molaire aluminium) n'ont pas été étudiés mais on peut admettre que pour une très faible solubilité l'écart à l'idéalité est voisin de zéro.

Le Na se dissout très faiblement dans l'aluminium. Le fil que l'on plonge dans la goutte métallique pour prendre la tension de l'électrode de référence doit être en tungstène ou en molybdène très pur. Ces métaux sont connus pour résister aussi bien que possible à la dissolution.

b_2 - Activité des ions Al^{3+} complexés.

L'activité de ces ions n'est pas modifiée dans des bains à teneur constante en AlF_3 et Al_2O_3. Bien que Al_2O_3 participe à l'électrolyse l'inconvénient des principes, déjà évoqué à propos des électrodes à oxygène, est ici bien moins important puisque AlF_3 est en gros excès par rapport à l'aluminium.

III – REALISATION ET ETUDE DE LA STABILITE DE L'ELECTRODE Al/Al^{3+}

PIONTELLI utilise un container en nitrure de bore à l'intérieur duquel se trouve l'aluminium. Par un orifice situé au-dessus du métal le contact peut se faire entre le bain à l'intérieur et à l'extérieur du container. Le principe du contact par un orifice n'est pas toujours très bon mais actuellement on ne connaît pas de réfractaire du type Pythogoras pouvant être utilisé comme container dans les bains fluorés, possédant une certaine porosité et capable d'assurer le contact avec l'extérieur par l'intermédiaire des ions métalliques qu'il contient.

La réversibilité et l'impolarisabilité de son système ont été étudiées par PIONTELLI (36). Nous avons testé la stabilité de son système dans nos conditions de travail. Nous remarquons, en régime d'électrolyse, une certaine dérive de ce système. PIONTELLI et ses élèves travaillent pendant des intervalles de temps très courts. Ils s'affranchissent ainsi de la diffusion qui peut se produire entre

les solutions à l'intérieur et à l'extérieur du container par l'apparition d'un gradient de concentration.

Au bout d'un certain temps on remarque que le bain qui progresse préférentiellement le long des parois de nitrure de bore atteint le fil de tungstène bien que celui-ci soit gainé, et de ce contact triple naît l'instabilité. Aussi, pour pouvoir travailler pendant des temps assez long nous avons cherché à modifier ce système. Nous avons essayé plusieurs réalisations dans lesquelles le contact entre le métal de l'électrode et le bain se faisait, soit par l'intermédiaire d'un orifice à la hauteur du métal, soit par l'intermédiaire d'un filetage. Nous avons finalement choisi la première solution. Nous observons en effet que les tensions interfaciales métal-bain-nitrure de bore sont telles que l'aluminium ne s'écoule pas lorsque l'on perce un trou dans la paroi du container à la hauteur du métal (le principe a également été adopté par des chercheurs Japonais (38) dans un travail récent. La réalisation est toutefois différente). Nous donnons figure 5 un schéma de notre réalisation. Avec ce système le contact triple ne peut se produire et les phénomènes de diffusion ne doivent pas avoir lieu. Nous devons par contre prendre les précautions suivantes :

- Situer l'orifice de contact en dehors des lignes de courant.
  Ce que nous avons obtenu en travaillant avec un bain dont le niveau se trouvait nettement au-dessus de l'interface anodique de manière à placer l'électrode de référence en dehors de la plupart des lignes de courant. Ce qui introduit une chute ohmique plus grande entre électrode de référence et anode.
- Débarrasser la cellule de l'oxygène qu'elle contient.
  En effet, en présence d'oxygène le NB tend à former des oxydes qui bouchent partiellement l'orifice et modifient l'interface. Le mode opératoire déjà décrit évite cet inconvénient.

Malgré toutes ces précautions nous observons une certaine dérive au bout d'un temps assez long toutefois.

Nous avons étudié la stabilité de notre système et de l'électrode PIONTELLI entre deux électrodes de références identiques et entre une électrode de référence et un fil de tungstène comme il est indiqué par REY (39) et ROLIN (32).

Les expériences ont été faites à 985 °C dans un bain saturé en alumine en utilisant des cryolithes artificielles ou naturelles. En présence ou en l'absence d'aluminium dans le bain pour observer l'influence de réactions secondaires éventuelles.

On remarque (figure 6) que les ondulations de tension du zéro sont dues à un gradient de température entre les électrodes. Nous obtenons (figure 7) le même type de courbe par rapport à un fil de tungstène, les mesures faites sur deux électrodes permettent de noter la reproductibilité d'une électrode à l'autre.

L'électrode PIONTELLI (figure 8) ne présente pas les mêmes ondulations autour du zéro. Il semble qu'il y ait polarisation d'une électrode par rapport à l'autre.

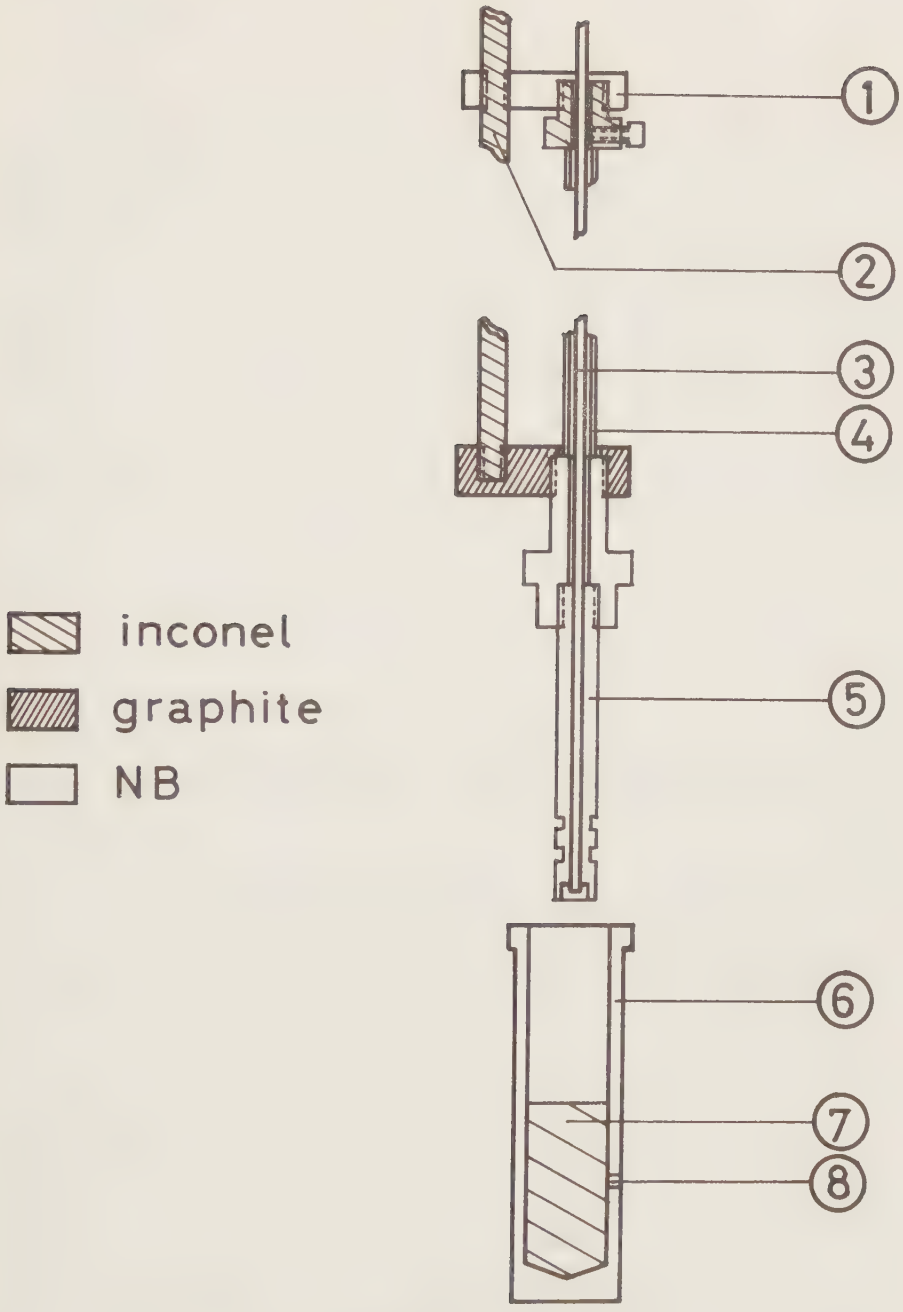


Figure 5 :

Coupe transversale de l'électrode de référence.

1 - Support rigide maintenant en place la tige de tungstène — 2 - Tige Inconel supportant l'électrode — 3 - Tige de tungstène — 4 - Canne protège tige en alumine frittée — 5 - Gaine en nitrure de bore protégeant la tige de tungstène — 6 - Container en nitrure de bore — 7 - Aluminium — 8 - Orifice de contact.

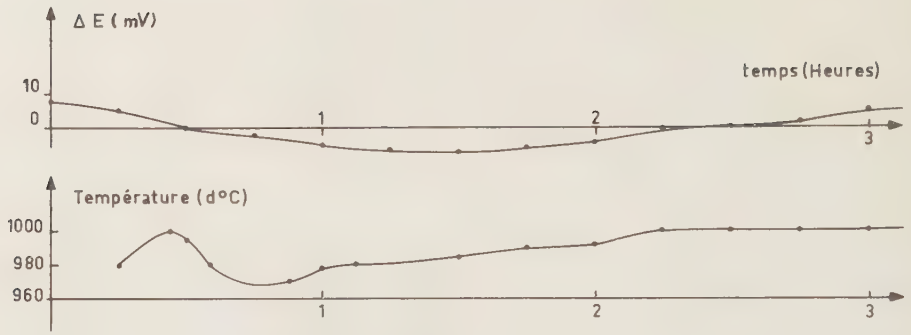


Figure 6 :

Variation en fonction du temps de la différence de tension entre deux électrodes de référence. Variation concomitante de la température du bain. Bain cryolithe sodique artificielle + 10,5 % en poids d'alumine.

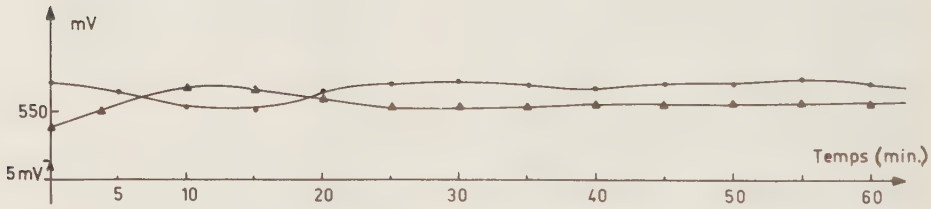


Figure 7 :

Variation de la tension, en fonction du temps, de deux électrodes de référence par rapport à une tige de tungstène. Bain cryolithe sodique artificielle + 10,5 % en poids d'alumine en présence d'aluminium.

Figure 8 :

Variation en fonction du temps de la différence de tension entre deux électrodes de référence, type Piontelli - même bain.

IV – CONCLUSION.

En dépit des remarques restrictives que nous avons faites, tentant à montrer qu'il semble difficile de trouver dans des bains fluorés et à haute température une électrode de comparaison convenable possédant une très bonne stabilité, nous pensons avoir mis au point un système relativement stable convenant mieux à nos expériences que le système Piontelli.

Nous avons obtenu un système dont nous garantissons la stabilité à ± 10 mV dans un bain où la température a pu être reconnue comme stable et uniforme.

Chapitre IV

ETUDE DES GRAPHITES

I — GENERALITES.

Parmi les carbones à structure feuilletée, le graphite seul présente une périodicité tri-dimensionnelle. Il existe deux variétés cristallographiques :

- la variété hexagonale
- la variété rhomboédrique.

La deuxième variété étant une forme instable qui correspond à un défaut d'empilement. Parmi les échantillons examinés, seul le graphite industriel présente des traces notables de la forme rhomboédrique.

1) Variétés examinées.

Nous avons examiné trois variétés de graphites présentant des aspects très différents sur le plan structure. Le graphite industriel nous a permis de mettre au point les méthodes d'étude et les conditions de reproductibilité de la mesure. Nous le donnons à titre indicatif.

a) Le graphite nucléaire est un graphite industriel purifié à haute température par un traitement au chlore.

b) Le graphite corroyé — C'est un graphite nucléaire pressé à haute température (2800 °C) au moment où il atteint une phase plastique. Il en résulte une orientation des cristallites par rapport à l'axe de pressage. Les plans feuilletés (axe cristallographique a) se plaçant perpendiculairement à l'axe de pressage.

Dans le graphite corroyé nous avons taillé des anodes ayant leur axe, soit parallèle, soit perpendiculaire à l'axe de pressage. De cette manière la décharge

et la fixation des ions oxygénés peut se faire :

- dans un cas sur des carbones de bordure peu liés et très réactifs,
- dans l'autre cas, sur des carbones de plans ou par l'intermédiaire des défauts de réseau et des joints de cristallites.

Le graphite corroyé présente donc de grandes analogies avec un graphite pyrolytique.

2) Caractéristiques des graphites.

Le tableau suivant nous donne les principales caractéristiques de nos échantillons.

TABLEAU I

Variétés	Densité		Surface B.E.T.	Porosité totale	Taux de cendres
	apparente	réelle	m^2/g	%	%
G. Industriel 1	1,46	2,22	0,5	34	0,15
G. Nucléaire 2	1,70	2,24	0,5	26	100.10^{-6}
G. Corroyé 3	2,02	2,25	0,5	11	$100/120.10^{-6}$

Ce tableau appelle les remarques suivantes. Sur le plan texture nous avons des échantillons qui ont des microporosités identiques et qui se différentient par leur macroporosité. Le graphite industriel contenait un grand nombre d'impuretés.

II – COURBES TENSION-DENSITE DE COURANT.

1) Tracés sans coupure.

Nous présentons, figure 10, les résultats obtenus sur les variétés 1 et 2, par une mesure sans correction de chute ohmique. L'écart observé peut, en partie, provenir d'une différence dans les termes ohmiques imputables à une modification de notre montage. Nous n'avons pu reprendre en ce qui concerne le graphite industriel les mêmes mesures par la méthode avec coupure. Nous ne disposions plus d'un échantillon provenant du même lot. On pourrait éventuellement admettre que la différence dans le taux des impuretés est responsable de l'écart observé. Nous ne pensons pas devoir retenir cette interprétation qui ne se confirmera pas lors de l'étude des carbones prégraphitiques.

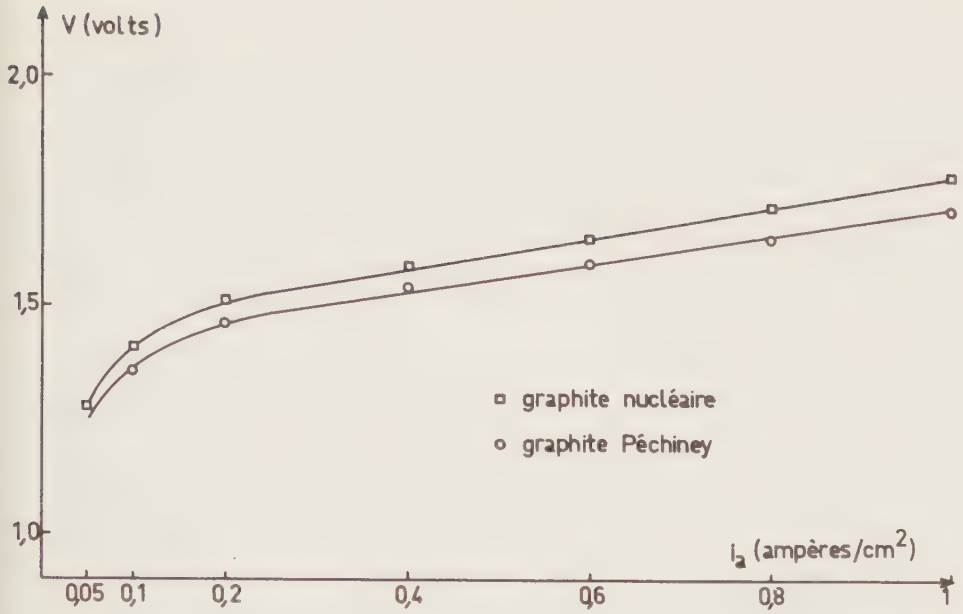


Figure 10

Courbes potentiel-densité de courant obtenues avec deux variétés de graphite.

2) Tracés avec coupure.

La méthode mise au point a été décrite dans le chapitre I. La résistance ohmique est une contribution électrique que l'on peut considérer sans inertie. De ce fait une coupure suffisamment rapide dans le circuit élimine cette contribution des mesures de potentiel tout en ne changeant rien à la configuration de distribution des ions à l'interface et dans le mélange. Nous l'avons vérifié sur le graphite nucléaire. Nous avons représenté, figure 11, les valeurs du potentiel et de la tension de l'anode obtenues sur cette variété par les méthodes sans et avec coupure. La différence entre les deux courbes, en fonction de l'intensité du courant, donne bien une droite passant par l'origine (figure 12).

Les résultats obtenus (figure 13) montrent le même comportement pour tous les graphites. On remarque également que la tension d'électrolyse correspondant à l'état stationnaire est atteinte très rapidement (moins de vingt secondes) sans que l'on discerne une différence entre les échantillons.

Considérons d'abord le comportement du graphite corroyé. Les anodes ayant leur axe parallèle à l'axe cristallographique c, présentent à l'oxydation les feuillets plans. Ce que l'on appelle encore surface de clivage ou surface de base. En fait cette surface n'est pas composée d'un plan bipériodique unique. D'abord elle présente certainement des défauts de réseau et des joints de cristallites. Elle porte également des décrochements qui font apparaître des atomes de bordure. HENNIG (40) a montré qu'il ne se produit pas d'oxydation

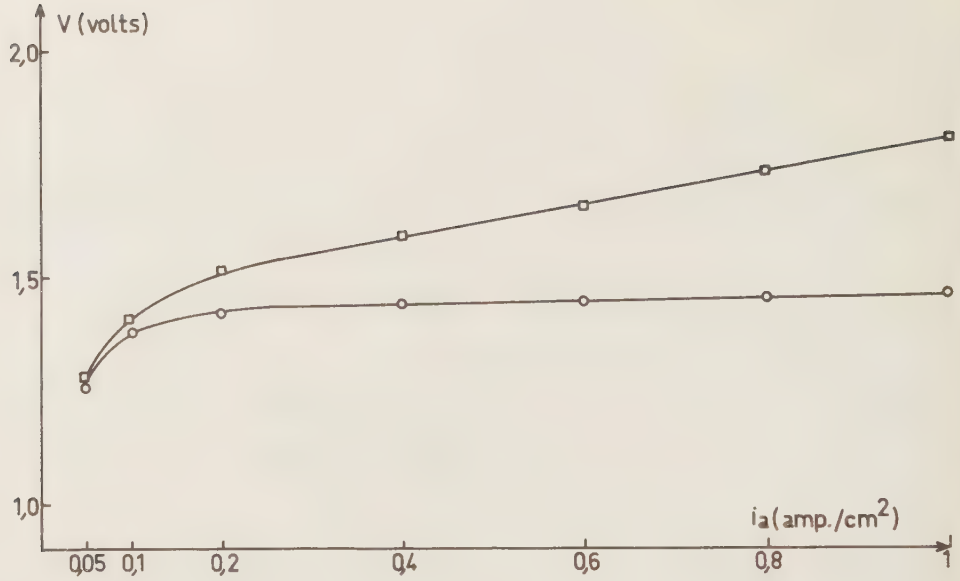


Figure 11

Courbes de polarisation obtenues sur un graphite nucléaire par les méthodes avec et sans coupure.

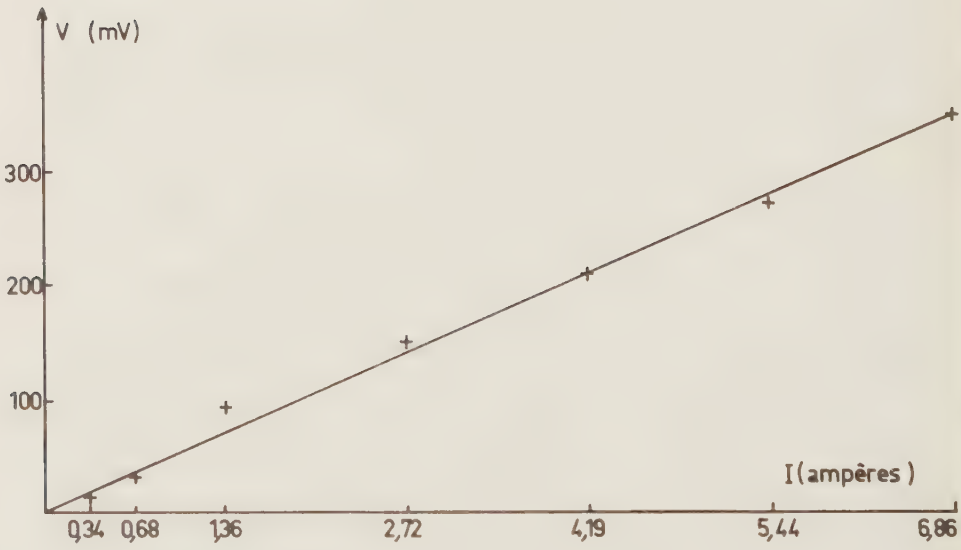


Figure 12

Différence entre les courbes de la figure 9, en fonction de l'intensité du courant.

sur les surfaces de clivage, à moins qu'il n'y ait des défauts de réseau dans le cristal. Ceci pour des températures allant jusqu'à 1000 °C.

De même, si l'on considère les anodes présentant à l'oxydation les bords de cristallites (que l'on appelle encore surface latérale ou surface de chant) on remarque que ces bords sont crénelés et portent des morceaux de surface de clivage couverts d'atomes de plan. On pense (41) généralement que le rapport du nombre d'atomes de bordure et celui d'atomes de plan est le même sur les surfaces de clivage et sur les surfaces latérales.

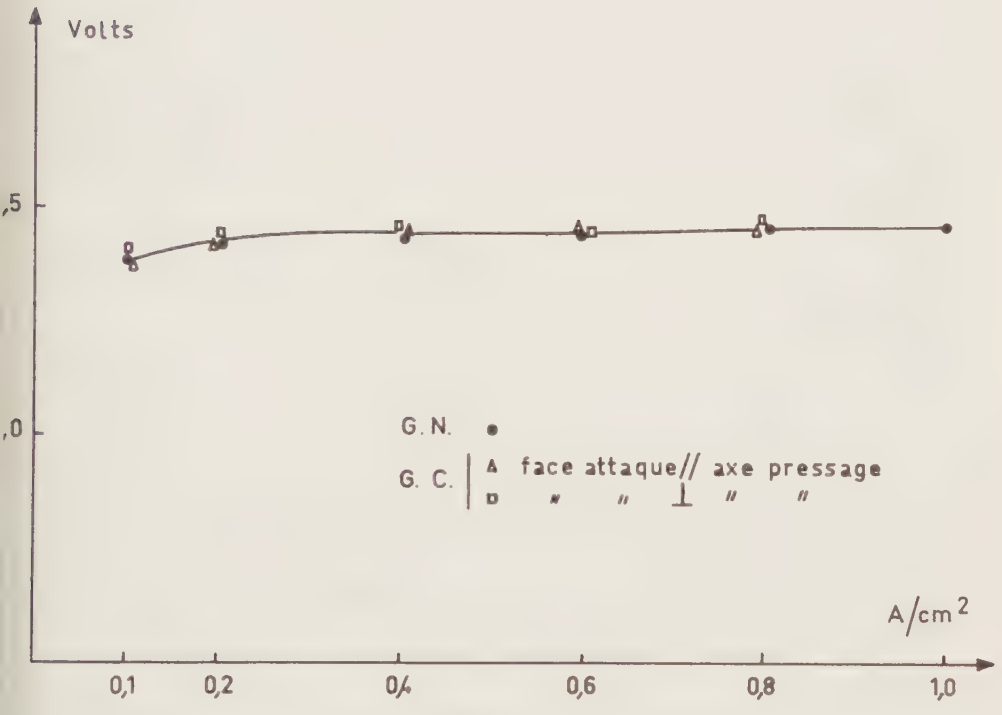


Figure 13

Courbes tension-densité de courant pour diverses variétés de graphite.

Le graphite nucléaire est un échantillon intermédiaire dans lequel les cristallites ne montrent aucune orientation préférentielle.

On peut donc comprendre que nos graphites aient le même comportement. Ils doivent chimisorber pratiquement la même quantité d'oxygène : cette quantité restant assez faible. Les surfaces de travail présentent la même densité d'atomes de bordure que l'on considère comme seuls réactifs.

Dans un travail récent, THONSTAD (42) s'est attaché à des études de capacité de couche double sur des graphites. Il montre que quelque soit le plan

d'attaque (surface latérale ou surface de clivage) le graphite pyrolitique présente une capacité de couche double inchangée (respectivement 65 et 60 μ F/cm^2). Ce qui confirme nos hypothèses quant aux surfaces de travail identiques.

Nous avons vu que ces graphites ont des microporosités voisines et des macroporosités différentes. La macroporosité qui amène une faible surface ne joue pas un rôle essentiel.

III – COURBES TENSION-TEMPS. DEPOLARISATION.

1) Dépolarisation.

Nous avons complété nos observations par l'étude, après coupure du courant, de la décroissance en fonction du temps de la force électromotrice de la pile constituée par l'anode de notre cellule (qui est alors la cathode de la pile) et l'électrode de référence. Pour cela nous branchons aux bornes de la cellule un millivoltmètre numérique dont l'impédance d'entrée est supérieure à 5000 MΩ. Auparavant nous effectuons une électrolyse dans les mêmes conditions pour tous les échantillons.

Lorsque l'on coupe le courant l'oxygène ne se chimisorbe plus. Le seul phénomène qui se poursuit est la désorption des oxydes de surface. La vitesse de désorption est donnée (41) par la relation suivante :

$$v_d = B. \exp. - \frac{E_d^\circ - \beta. \theta}{RT} \qquad (I)$$

E_d° représente l'énergie d'activation de désorption sur une surface presque nue. β est un coefficient de variation linéaire de l'énergie d'activation en fonction du degré de recouvrement θ.

Cette loi a été vérifiée pour des corps très microporeux, comme les noirs de carbones (41), aussi bien que pour les graphites. Dans nos conditions expérimentales l'écoulement gazeux se fait, toutefois, dans une porosité en contact avec le bain.

A degré de recouvrement égal, une vitesse de désorption plus grande est l'indice d'une énergie d'activation de désorption plus faible : ce qui correspond, sur la surface, à des complexes ayant une stabilité moins élevée. Au fur et à mesure de la désorption, l'énergie d'activation de la désorption augmente et la vitesse de désorption décroît dans la mesure où l'on a pas une variation en sens contraire du facteur pré-exponentiel. En fait le facteur pré-exponentiel apparaît lié à la nature et à la teneur en impuretés de l'échantillon. La variation de la force électromotrice rend compte de ce phénomène et permet de suivre la cinétique de décomposition des complexes.

Nous donnons figure 14 les courbes de dépolarisation correspondant au graphite nucléaire et au graphite corroyé. La valeur de la tension anodique,

sous 0,8 A/cm², avant coupure a été prise comme origine de l'axe des tensions. Les courbes obtenues montrent une grande différence dans le comportement des anodes provenant du graphite corroyé. La tension décroît beaucoup plus rapidement dans le cas où la surface de combustion a été la surface de clivage. Ce qui est l'indice d'une vitesse de désorption plus élevée.

Nous avons vu que la surface parvient très rapidement à un état d'équilibre stationnaire correspondant sans doute à une saturation en oxygène sous forme chimisorbée avec un recouvrement maximal qui dépend de la densité de courant. On peut penser que la quantité d'oxygène chimisorbée est la même sur tous les échantillons.

En effet, la densité d'atomes réactifs est la même quel que soit le graphite. Donc la différence dans les vitesses de désorption pourrait provenir, soit du terme $E^{\circ}_{d'}$ soit du coefficient de variation β . β est un coefficient représentatif d'une certaine loi de distribution des atomes de carbone en fonction de leur réactivité. Il est probable que la distribution des atomes de bordure différera sur les surfaces latérales et sur les surfaces de clivage, bien que la densité de présence soit statistiquement la même. De ce fait, un écart dans les lois de distribution conduira à un coefficient β variable d'un échantillon à l'autre.

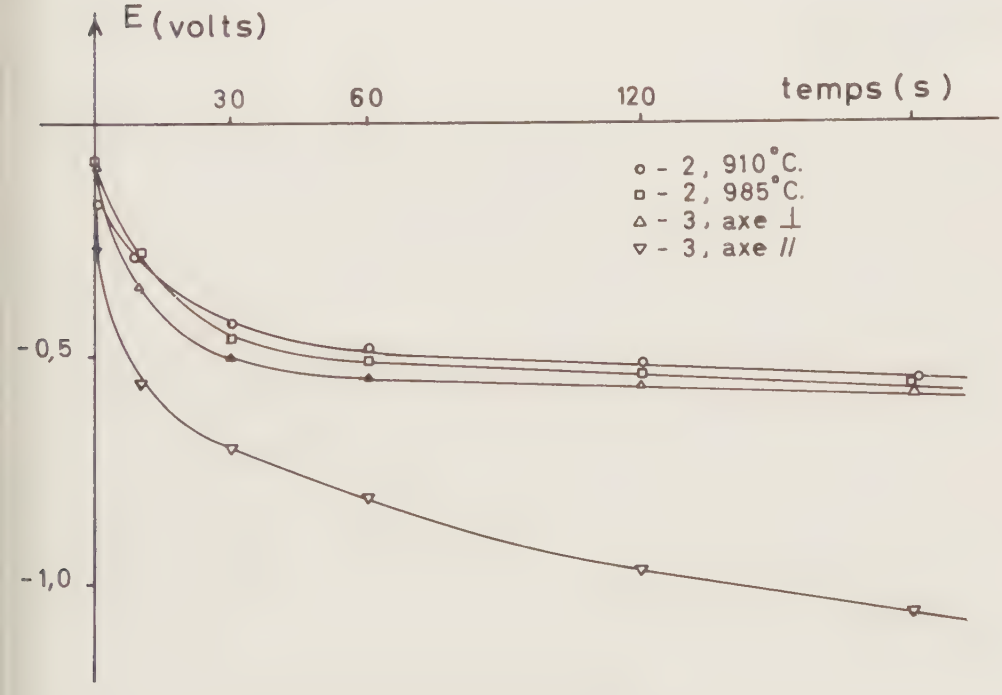


Figure 14

Courbes, après coupure, de décroissance en fonction du temps de la force électromotrice de la pile anode graphite-électrode de référence.

2 - Graphite nucléaire — 3 - Graphite corroyé.

2) Influence de la température.

Nous avons tenté de voir, sur le graphite nucléaire, si une variation de la température d'expérience se reflétait sur les courbes de dépolarisation.

Nous avons opéré à 1070 °C avec le même bain qu'à 985 °C, et à 905 °C avec un bain ayant la composition suivante :

- cryolithe sodique : 76 %
- cryolithe lithique : 20 %
- alumine : 4 %

Nous opérons toujours avec un bain saturé en alumine : la composition ayant été établie d'après le diagramme ternaire de ROLIN et MUHLETHALER (43).

Nous remarquons (figure 14) qu'il n'apparaît pas de différence notable mais que la tension decroît plus vite lorsque la température augmente. Ce qui est conforme aux conclusions que l'on peut tirer en appliquant la relation (I) à la désorption des oxydes et en admettant une relation directe entre décroissance de la tension et décroissance de la vitesse de désorption en fonction du degré de recouvrement.

IV – ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES CHERCHEURS.

Les résultats portant sur les graphites sont en grand désaccord et avant de poursuivre notre étude sur des carbones prégraphitiques il semble important de montrer dans quelle mesure les méthodes expérimentales utilisées peuvent être mises en cause pour rendre compte de l'éparpillement des résultats.

Les conditions expérimentales essentielles de chaque étude ont été rassemblées dans le Tableau II. Nous avons tracé, figure 15, les courbes de tension anodique correspondant à des mesures faites sur des graphites la plupart du temps de qualité nucléaire.

Ces tensions sont prises par rapport à l'électrode de référence Al/Al^{3+} Dans le cas où les auteurs utilisaient un système de référence carbone-gaz, nous avons décalé l'origine des courbes d'une valeur comprise entre 1,05 et 1,20 volt, selon les indications des chercheurs qui testaient, avant le début de l'électrolyse, leur référence par rapport à la cathode de la cellule.

Outre les études effectuées sans l'utilisation d'un système permettant de s'affranchir des termes ohmiques, on remarque deux types de courbes entre lesquelles les écarts sont d'autant plus importants que la densité de courant est plus élevée.

1) Courbes affectées d'un terme ohmique.

C'est le cas pour les travaux de RICHARDS (12) et de THONSTAD (13). Leurs mesures sont entachées d'un terme ohmique correspondant à la résistance des amenées de courant et à celle du bain entre anode et électrode de référence,

TABLEAU II

Etudes comparées	Temp. °C	Composition du bain		Electrode de référence		Diaphragme
		Cryolithe +addition	Al_2O_3 %	Al/Al^{3+}	C/gaz	
1 Grjotheim (44)	980	naturelle	10			
2 Rempel (1)	958	naturelle +4% AlF_3	10			+
3 Richards (12)	1012	technique	10,5		+	
4 Thonstad (13)	1000	technique	10,5		+	
5 Piontelli (45)	1050	naturelle	5	+		
6 Vetuykov (28)	1020	technique	10			+
7 Takahashi (38)	1000	naturelle	8	+		
8 notre étude	985	artificielle	10,5	+		
9 Vetuykov (46)	960	technique	10,5		+	+

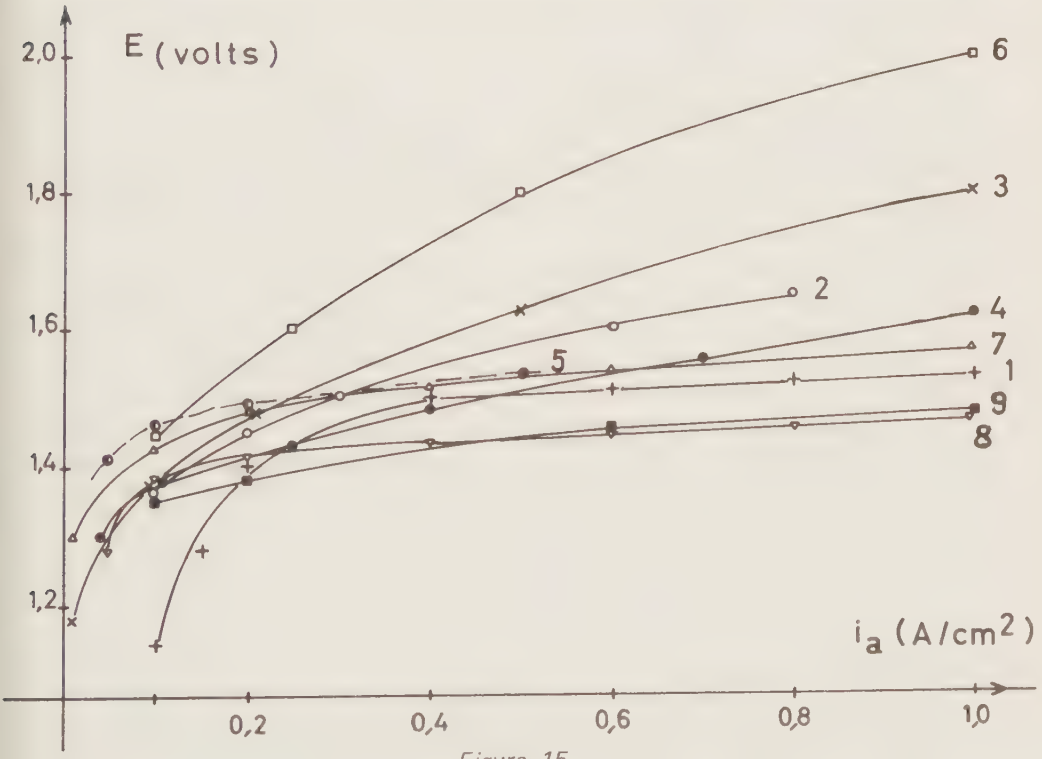


Figure 15

Courbes de polarisation obtenues par divers chercheurs sur du graphite, dans un bain de cryolithe sodique saturé en alumine.

mais dont la plus grande part sera due au dégagement gazeux anodique pour des densités de courant supérieures à 0,1 A/cm^2.

En ce qui concerne le travail de RICHARDS et WELCH, PIONTELLI et al. (47) critiquent le système de référence utilisé et confirment que le dégagement gazeux conduira à une surestimation de la surtension. Il en est de même pour le travail de THONSTAD et HOVE. On peut remarquer :

- qu'aux densités de courant inférieures à 0,1 A/cm^2 (dégagement gazeux faible et terme ohmique inférieur à 20 mV) ces auteurs obtiennent des valeurs de tension très proches des nôtres.
- que PIONTELLI (45) travaillant avec une anode dont la surface (0,5-0,6 cm^2) est voisine de celle utilisée par THONSTAD observe, par exemple pour 0,3 A/cm^2, une chute ohmique supérieure à 200 mV. Ce qui permet de donner un ordre de grandeur du terme ohmique entachant les mesures de THONSTAD.

Ces deux faits permettent raisonnablement de penser que les courbes de polarisation obtenues par RICHARDS et THONSTAD, si on leur retranche le terme ohmique, ne devraient pas, dans une large mesure, différer de nos résultats.

Cette remarque est également valable pour un travail récent de THONSTAD (48), dans lequel il confirme à peu de chose près ses résultats antérieurs (13). Au-delà de 0,15 A/cm^2, il n'améliore toutefois pas sa méthode d'investigation, et s'il sous-estime toujours la valeur des termes ohmiques il reconnaît que son appareillage expérimental est critiquable.

2) Premier type de courbes.

Le premier type de courbes correspond aux travaux de GRJOTHEIM (44), PIONTELLI (45), TAKAHASHI et YAMADA (38), VETUYKOV et BARAKA (46), ainsi qu'à nos mesures.

Les divergences observées entre ces études n'affectent pas, en première approximation, la pente de la droite de Tafel. Elles proviennent certainement de la manière dont les densités de courant ont été calculées (facteur amenant à translater les courbes par rapport à elles-mêmes d'une grandeur dont la direction est normale à l'axe des tensions) et également des différences entre les températures et la composition des bains. Par exemple, PIONTELLI qui utilise un bain non saturé en alumine obtient des tensions anodiques plus élevées. GRJOTHEIM n'utilise pas d'électrode de référence mais les points obtenus correspondent à des électrolyses de courtes durées.

Compte tenu de ces remarques les résultats sont en bon accord.

3) Deuxième type de courbes.

Les chercheurs Russes (1, 28) utilisent une cellule d'électrolyse dans laquelle les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés, et opèrent dans des creusets en corindon. Ceux-ci ont notamment pour but de maintenir un taux constant en alumine dans le bain, au cours de l'électrolyse. Ils effectuent leurs mesures sans électrode de référence (en ce qui concerne le texte de REMPEL

il est assez difficile de conclure quant à l'utilisation d'une électrode de référence).

Dans le cas d'électrolyse aux fortes densités de courant il est probable que l'alumine disparaît plus rapidement par électrolyse qu'elle ne se dissout dans le bain à partir des parois des creusets. Les travaux de BELYAEV (49) sur de la poudre d'alumine α ou γ et de FERBER (50) sur des creusets en alumine frittée montrent que les vitesses de dissolution sont assez faibles. Les auteurs Russes utilisent de faibles quantités de bain et au bout d'un certain temps d'électrolyse il doit s'établir un équilibre entre consommation et dissolution tel que le taux d'alumine ne corresponde plus à la saturation mais soit supérieur à celui qui conduirait à l'effet d'anode. D'après PIONTELLI (34) il existe une forte surtension de concentration à la cathode (atteignant, par exemple, 250 mVolts pour 0,5 A/cm^2, pour un bain à 2% en poids d'alumine). Ce qui explique les valeurs trop élevées obtenues par VETUYKOV (et à un degré moindre par REMPEL) qui n'utilise pas d'électrode de référence.

La présence d'un diaphragme dans la cellule utilisée par les auteurs Russes ne peut, seul, expliquer les différences. Il est douteux que sur l'anode un effet dépolarisant dû à la présence d'aluminium dissout dans le bain, maintienne les tensions à des valeurs plus basses dans les cellules sans diaphragme. Le diaphragme pourrait simplement introduire un gradient de concentration supplémentaire. On peut donc mettre en doute les interprétations qu'ils tirent de leurs courbes.

Nos conclusions viennent, du reste, d'être confirmées par VETUYKOV (46) lui-même. Dans un travail identique, mais avec électrode de référence, il obtient une courbe du premier type totalement différente de sa première étude : ce qui l'amène à abandonner les idées qu'il soutenait dans sa première étude.

Chapitre V

ETUDE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

I – GENERALITES.

On trouvera en annexes des indications sur la provenance et le mode d'obtention des cokes ayant servi à la fabrication de nos anodes. Le tableau III renferme les principales caractéristiques de nos anodes que nous classons suivant leur aptitude à la graphitation. Nous avons tenté de fixer le plus grand nombre possible de paramètres. Notamment le cycle et la température de cuisson de l'anode ainsi que la température de traitement du coke support, la quantité de brai utilisé comme liant et la granulométrie.

En ce qui concerne les anodes charbon de bois nous avons testé deux variétés. Dans la première, nous avons cherché une tenue mécanique excellente (d'où la quantité importante de brai : 40%) de manière à ce qu'il n'y ait pas délitement de l'anode et production de charbonnaille dans le bain. La deuxième variété nous a été fournie par la compagnie CIPEL. C'est un produit d'utilisation industrielle courante pour lequel nous ne possédons que peu d'indications. Le produit a été cuit quelques heures à la température de 900 °C. Nous pensons qu'il est constitué d'un agglomérat de particules fines liées par une très faible quantité de brai. Le produit ne semble pas présenter deux phases dont l'une correspondrait au liant cokéfié. La tenue mécanique est mauvaise. Nous avons néanmoins pu préparer des anodes. Nous n'observons pas après électrolyse la présence de particules dans le bain.

II – ESSAI DE DEFINITION DE LA SURFACE DE REACTION.

L'oxydation anodique d'une électrode de carbone dans un sel fondu est un processus hétérogène, d'abord de nature électrochimique. Comme dans

TABLEAU III

Classification des variétés	Carbones prégraphitables						
	Carbones graphitables		Carbone mal graphitable	Carbones non graphitables			
	1	2	3	4	5	6	7
	Coke de Brai	Coke de Grilsonite	Coke métallurgique	Semi-Coke Brai B.T.	Charbon de Bois	Carbone Vitreux	Charbon de bois CIPEL
Densité apparente	1,40	1,57	1,22	1,47	0,95	1,50	—
Densité réelle	2,035	1,99	2,00	—	—		—
Porosité totale %	31,7	21	39	—	—	0	—
Surface spécifique BET m^2/g	10	10	110	40	1000	0,01	450
Pourcentage Brai	20	16	21	19	40	—	—
Taux de cendres %	0,9	0,5	2,5	8,1	3,3	100.10^{-6}	—
H.T.T. anode d °C	1200	1150	1100	1100	1100	—	900

toutes réactions hétérogènes en phase solide, la façon de réagir du carbone dépendra de sa surface réelle et de l'état énergétique de celle-ci. La connaissance de la surface de réaction est d'un intérêt considérable dans toutes les mesures électrochimiques où la densité de courant est une variable importante. Jusqu'à présent la surface géométrique frontale a toujours été choisie comme référence pour le calcul de la densité de courant bien que, dans le cas d'un corps poreux, ce paramètre ne présente aucune signification réelle.

C'est pourquoi nous voulions un paramètre qui nous permette d'avoir une idée plus juste de la surface effective de réaction, c'est-à-dire de la surface de contact carbone-électrolyte, de manière à atteindre une densité de courant vraie. Nous avons choisi comme valeur de la surface de nos échantillons celle que l'on pouvait déduire d'une mesure par la méthode B.E.T. Ce choix est évidemment critiquable. D'abord, on peut penser que cette surface ne représente pas l'étendue pour laquelle il y a contact entre le solide et l'électrolyte. Les sels fondus en effet, bien qu'ayant à haute température des viscosités comparables ou même inférieures à celle de l'eau, ne pénètrent sans doute pas, même sous tension, dans une partie de la microporosité responsable d'une grande part de la surface.

Par exemple, l'observation au microscope optique des dépôts cathodiques des métaux sur carbone montre que le dépôt ne pénètre pas dans une grande partie de la porosité. De plus, la surface d'un corps atteint à la température de l'azote liquide par l'intermédiaire d'une adsorption mettant en jeu des énergies faibles n'est peut être pas représentative d'un phénomène dans lequel interviennent des réactions de type chimique se déroulant à haute température. Il apparaît donc, déjà, que la surface effective de travail est assez difficile à atteindre et que la surface réelle déduite d'une mesure par la méthode BET sera un alibi commode permettant, faute de mieux, d'étudier l'influence de la surface de réaction sur la réactivité électrochimique; en d'autres termes, tenter d'approcher la densité de courant vraie d'une réaction électrochimique.

En fait, il ressort des travaux relatifs à l'oxydation des carbones par voie chimique que la surface de travail est intermédiaire entre la surface géométrique et la surface totale sans qu'il apparaisse une relation simple qui soit fonction des conditions de travail. Par exemple LETORT (51) relie la surface réelle de travail et la surface totale par une formule du type :

$$S_r = \alpha \cdot \sigma \cdot S_t$$

dans laquelle σ représente la rugosité de la surface, c'est-à-dire le rapport entre surface réelle et surface géométrique, alors que α est un coefficient énergétique qui tient compte du rendement de choc sur la surface ou encore qui tient compte du fait que toute la surface active n'est pas également réactive. Dans le cadre plus général des réactions catalysées en phase hétérogène WHEELER (52) trouve une relation plus élaborée qui fait apparaître l'influence de la diffusion dans les pores des réactifs gazeux incidents.

$$S_r = k \left(\frac{D}{S_{BET}} \right)^{1/2}$$

Donc, que l'on soit en régime chimique, où il apparaît une hétérogénéité, que l'on soit en régime de diffusion, ou bien que l'on travaille en un régime électrochimique qui n'exclue pas les étapes précédentes, on se trouve devant les mêmes difficultés pour saisir la surface effective de travail de l'échantillon.

III – COURBES TENSION-DENSITE DE COURANT.

La figure 16 montre les résultats obtenus sur quelques variétés par la méthode sans coupure. Nous avons confirmé ces résultats, pour les corps dont les surfaces sont les plus éloignées, par la méthode avec coupure. Ceci pour nous assurer que les écarts observés, en l'absence de coupure, n'étaient pas uniquement dûs à une variation de la contribution ohmique d'un échantillon à l'autre (figure 17). A titre de comparaison, nous avons indiqué sur cette figure la place du graphite nucléaire.

1) Influence de la surface totale de l'échantillon.

♦ La famille de courbes que nous obtenons (figure 17 et figure 18) dans le cadre d'une oxydation électrochimique montre que dans tous les cas l'étape électrochimique est la même. Nous obtenons, en effet, aux erreurs d'expériences près, une famille de droites parallèles en coordonnées semi-logarithmiques. Ce qui montre, dans une zone où la loi de Tafel est valable, que le produit du coefficient de transfert par le nombre d'électrons échangés à l'anode est constant quelle que soit la variété de carbone. Il nous apparaît important d'insister sur ce résultat qui est en désaccord avec les résultats d'autres études (1, 46).

♦ Considérons, pour une tension anodique donnée, les densités de courant respectives, pour chaque échantillon, en fonction de la surface BET : c'est-à-dire à un facteur géométrique près, l'intensité du courant, pour une surtension donnée, en fonction de la surface réelle de l'échantillon (figure 19). Nous n'obtenons pas une relation de proportionnalité. Ceci nous montre que, la surface réelle de l'échantillon n'est pas la surface de travail électrochimique et que le choix de la surface BET pour calculer la densité de courant n'est pas excellent. Nous remarquons par contre que les points expérimentaux semblent se disposer le long d'une courbe qui pourrait être celle d'une parabole. Ce qui suggère d'établir un diagramme en portant en abscisses la racine carrée de la surface BET. Dans ce système (i_a, $\sqrt{s_{BET}}$) nos points expérimentaux, à l'exception de celui correspondant au carbone vitreux, se placent effectivement sur une droite passant par l'origine (figure 20). Ce qui laisse supposer que, entre la surface effective de travail et la surface réelle, nous avons une relation du type :

$$s_e = k . \sqrt{s_{BET}}$$

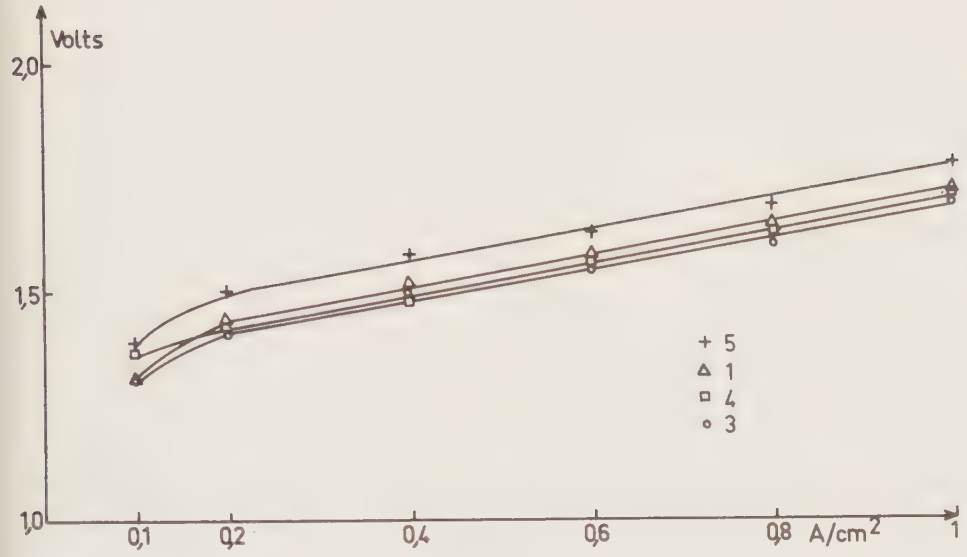


Figure 16

Courbes potentiel-densité de courant obtenues sur des carbones prégraphitiques :
1. coke de Brai — 3. coke métallurgique — 4. semi-coke de Brai — 5. charbon de bois I.

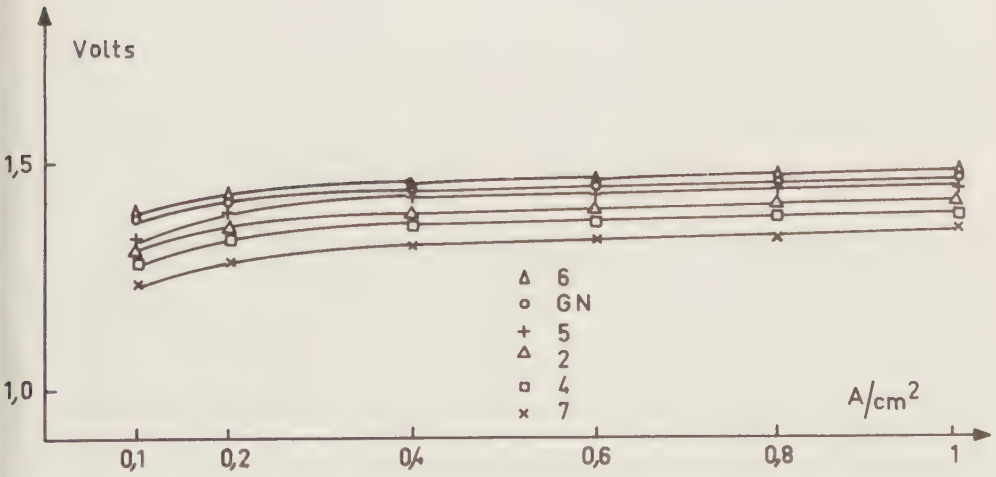


Figure 17

Courbes tension-densité de courant obtenues sur des carbones prégraphitiques :
2. coke de Gilsonite — 4. semi-coke de Brai — 5. charbon de bois I — 6. carbone vitreux — 7. charbon de bois CIPEL.

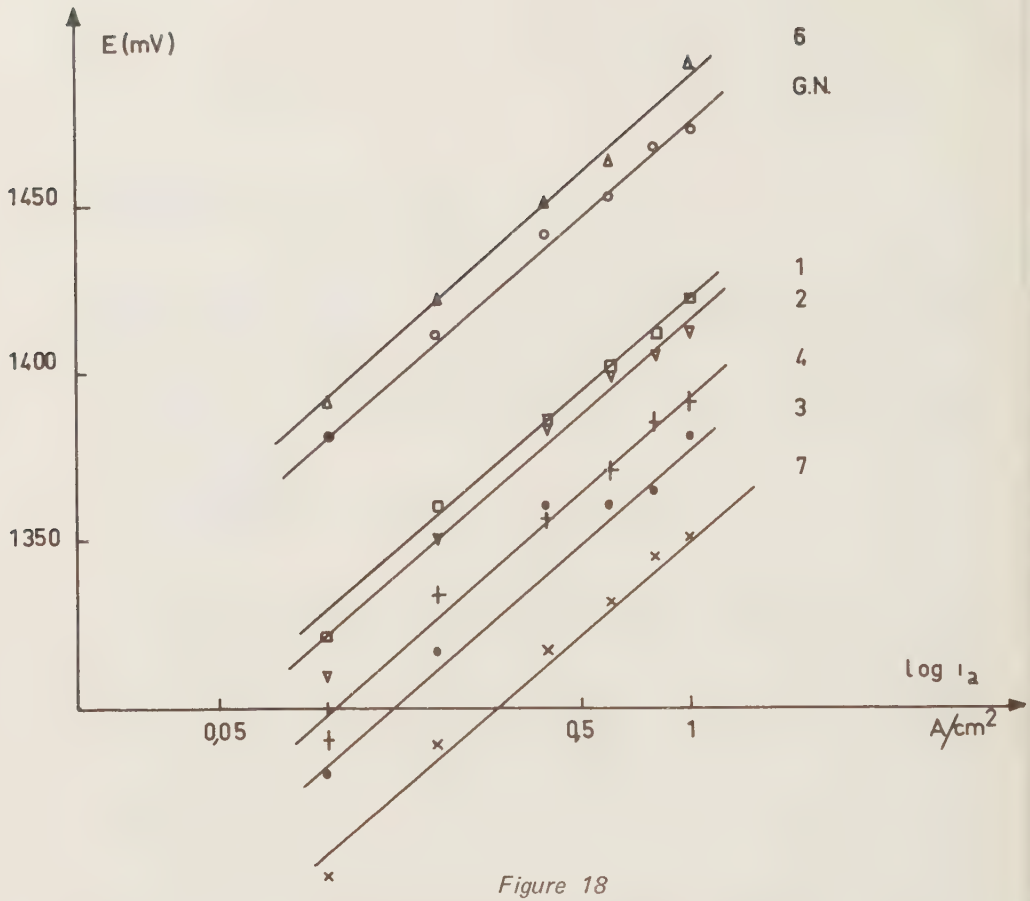


Figure 18

Courbes tension-logarithme de la densité de courant pour les mêmes échantillons de carbone prégraphitiques.

Si nous reprenons maintenant le tracé des courbes de polarisation anodique, en portant en abscisses non pas la densité de courant par rapport à la surface géométrique mais la densité de courant par rapport à la racine carrée de la surface totale de l'échantillon, nous remarquons que toutes nos courbes, à l'exception de celle correspondant au carbone vitreux, se superposent (figure 21). Ceci semble montrer que l'on ne doit pas attendre d'une variété de carbone un comportement privilégié sur le plan tension. En effet, le point défini sur un diagramme par le couple (η_a, i_a) semble indépendant de la variété de carbone utilisé, à condition que la densité de courant soit prise par rapport à la surface effective de travail. C'est-à-dire que l'on considère la densité de courant réelle et non la densité de courant apparente. Le carbone vitreux fait exception. Nous verrons plus loin que cela ne correspond pas à un comportement particulier.

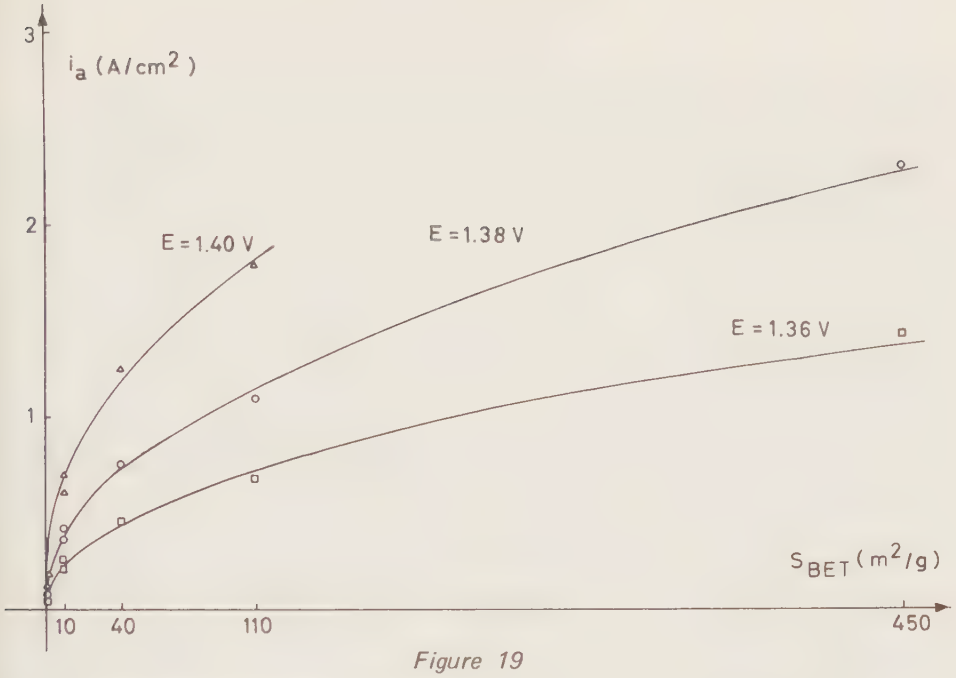


Figure 19

Courbes densité de courant-surface BET de l'échantillon, pour une tension donnée.

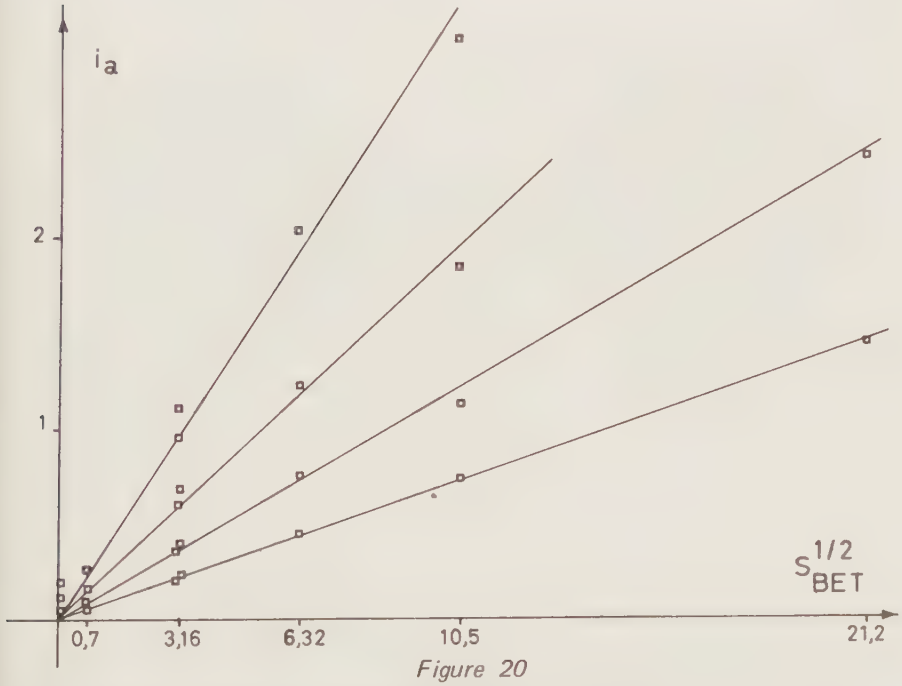


Figure 20

Courbes densité de courant-racine carrée de la surface BET de l'échantillon, pour des tensions données.

♦ **Remarque I -**

Peut-on toutefois conclure, sans ambiguïté, à des comportements électrochimiques identiques pour nos carbones. Notre raisonnement précédant implique les hypothèses simplificatrices que la surtension d'activation est prépondérante et que, si toute la surface ne travaille pas, c'est en raison d'une hétérogénéité énergétique de celle-ci et non d'un phénomène de diffusion des ions dans la porosité. On pourrait en effet admettre que le processus anodique ait une cinétique imposée par une réaction chimique (par exemple : l'étape de transformation des oxydes de surface en oxydes du carbone) ce qui conduirait à une surtension de réaction.

S'il en était ainsi, il devrait y avoir une corrélation entre la réactivité chimique des échantillons et leur comportement électrochimique. Ce qui n'apparaît pas dans le tableau III.

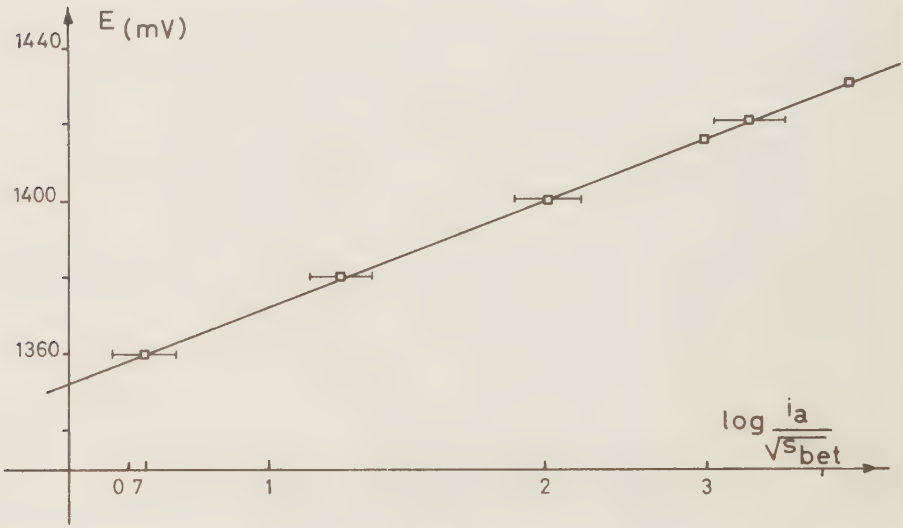


Figure 21

Courbe tension-densité de courant rapportée à la racine carrée de la surface BET, en coordonnées semi-logarithmiques. Les points expérimentaux se situent à l'intérieur de l'intervalle indiqué par la ligne horizontale, soit moins de 5%.

♦ **Remarque II - Anomalie de comportement de l'anode charbon de bois I.**

Nous remarquons le comportement anormal de l'anode charbon de bois I dont la courbe de tension anodique est voisine de celle des graphites bien que cette anode possède une très grande surface. Après électrolyse, nous remarquons que la surface de réaction présente une usure hétérogène (figure 22). Il semble que le coke liant en proportion importante ait réagi préférentiellement.

Si l'hétérogénéité était due, comme on le pense généralement à une différence dans les réactivités chimiques, le tableau IV montre que l'usure mettrait en relief le coke liant, contrairement à ce que l'on observe.

TABLEAU IV

Variétés	Surface BET m^2/g	Carboxyréactivité % /heure	Résistivité Elec. μ Ohm. cm
Brai H.T.	1 - 3	10	6000
Charbon de bois	1000	57	13300

On peut penser que le coke liant a été électrolysé préférentiellement. La différence de résistivité montre que la densité des lignes de courant doit être plus élevée dans le liant. Ce liant a une microporosité assez faible qui lui donne une surface spécifique proche de celle des graphites : ce qui accentue encore la différence entre la densité de courant sur la surface du liant et sur celle du support. De ce fait, l'électrolyse se ferait surtout par l'intermédiaire du coke liant. Ce qui expliquerait le comportement anormal de l'anode et implique que l'ultra porosité du charbon de bois, responsable de la plus grande partie de la surface, travaille faiblement en régime d'électrolyse. Ceci confirme l'hypothèse que le bain ne doit pas pénêtrer dans une grande partie de la microporosité.

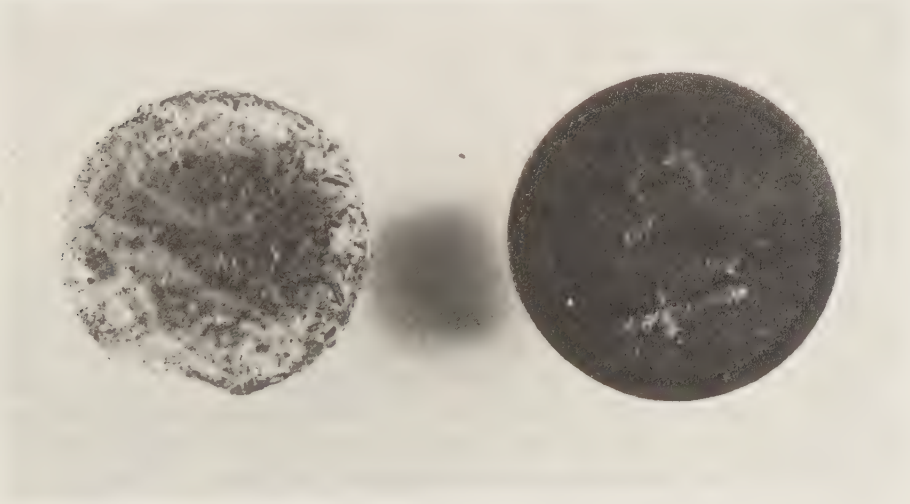


Figure 22

Photo d'une anode charbon de bois I, avant et après électrolyse.

2) Effets combinés de la structure et de la texture.

Nous avons examiné des corps différents à la fois par leur texture et par leur structure. En fait, on ne peut pas parler de structures différentes au sens où l'entendent les cristallographes. Nous avons simplement, d'un échantillon à

l'autre, une variation dans le degré de graphitation qui se traduira sur le plan cristallographique par une variation du paramètre c/2 de la distance interfeuillet et du degré de polymérisation (diamètre moyen des couches) des feuillets plans.

Nous avons déjà remarqué, dans le cas des graphites, que l'orientation des cristallites influençait la stabilité des complexes de surface mais ne semblait pas jouer sur la quantité d'oxygène chimisorbée. Nous pouvons confirmer que le degré de graphitation n'a pas un rôle prépondérant dans l'établissement de la tension anodique. Observons en effet le groupe des carbones non graphitables. Dans ce groupe le carbone vitreux et le charbon de bois ont un degré de graphitation nul : ils se différencient conformément à leur texture. On remarque que le carbone vitreux et le graphite nucléaire qui ont respectivement les degrés de graphitation 0 et 1 présentent le même type de réactivité électrochimique.

3) Rôle des impuretés.

Nous donnons dans le tableau V, le pourcentage des impuretés principales. Le titane et le vanadium présent sous forme de traces n'ont pas été indiqués.

TABLEAU V

Variétés		1	2	3	4
Surface BET		10	10	110	40
Taux %	Fe	0,08	0,056	0,37	1,73
	Si	0,13	0,039	0,30	0,41

On remarquera que le fer est considéré comme un catalyseur de combustion.

Ayant examiné des échantillons contenant des taux d'impuretés variables, nous voulions confirmer que la variation des tensions anodiques n'était pas due à un effet de catalyse : les impuretés ayant une influence sur la réactivité chimique de l'anode, c'est-à-dire sur la tension dans le cas d'une surtension de réaction. Nous avons porté (figure 23) les tensions anodiques en fonction du pourcentage d'impuretés par unité de surface totale. Nous ne remarquons pas d'influence.

Cette étude de l'influence de la réactivité chimique de l'anode, en relation avec le comportement électrochimique, sera reprise en détail dans un chapitre suivant.

IV – RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES CHERCHEURS.

Il est assez délicat de comparer les résultats donnés dans de nombreuses publications car les échantillons examinés sont décrits avec peu de précision.

De plus le paramètre d'étude n'est pas indiqué et il semble que le critère du choix soit la représentativité du carbone ou du coke sur le plan industriel. On teste la plupart du temps une anode du type précuite et une anode du type Soderberg : ce qui correspond aux deux sortes d'anode utilisées dans l'industrie de l'aluminium.

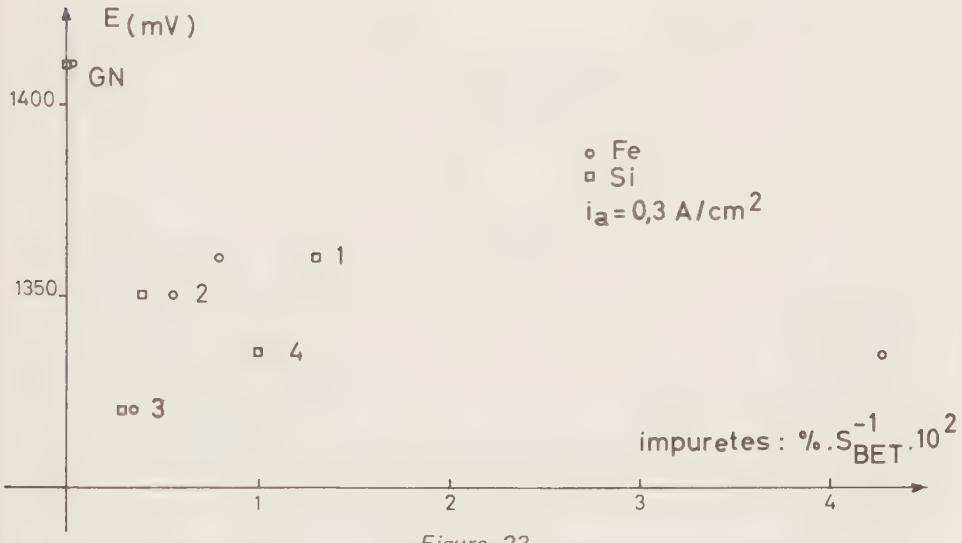


Figure 23

Tension anodique rapportée au pourcentage des impuretés principales par unité de surface totale BET.

Toutes les études entreprises concluent à une variation de la tension anodique avec la variété de carbone étudiée. Dans son travail REMPEL (1) trouve que la pente de la droite obtenue en coordonnées semi-logarithmiques, pour la relation tension-densité de courant, varie du simple au double d'un graphite à un carbone. Ce qui, selon REMPEL correspondrait à une distribution différente, en énergie, des centres actifs. Nous avons émis un doute quant à la validité expérimentale des résultats obtenus par REMPEL, donc quant à leur interprétation. Les résultats de THONSTAD (12) ne peuvent être pris en considération étant donné qu'un terme ohmique, variable d'une variété à l'autre, affecte les résultats. Le dernier travail de VETUYKOV (46) présenterait un plus grand intérêt. On ne comprend pas toutefois certaines incohérences : par exemple, le graphite présente pratiquement la même courbe de polarisation que le platine, de plus la surface des échantillons n'est pas prise en considération. L'auteur avance les mêmes conclusions que REMPEL quant à l'explication des phénomènes, tout en restant très descriptif. Il en est de même quant au travail des chercheurs Japonnais (36) tout à fait valable sur le plan expérimental. Toutefois, ces premiers résultats, qui montrent pour les carbones industriels habituels des pentes de Tafel voisines (dans l'ordre d'erreur appréciable), ne sont suivis d'aucune interprétation.

Il est à remarquer que si l'on admet l'existence d'une surtension de réaction on devrait trouver, conformément à la théorie, des droites de Tafel ayant la même pente ou des pentes voisines d'un carbone à l'autre du fait que l'ordre de la réaction ne variera que assez faiblement d'un carbone à l'autre. De ce fait les résultats expérimentaux de VETUYKOV sont en contradiction avec ses conclusions.

V – COURBES TENSION-TEMPS

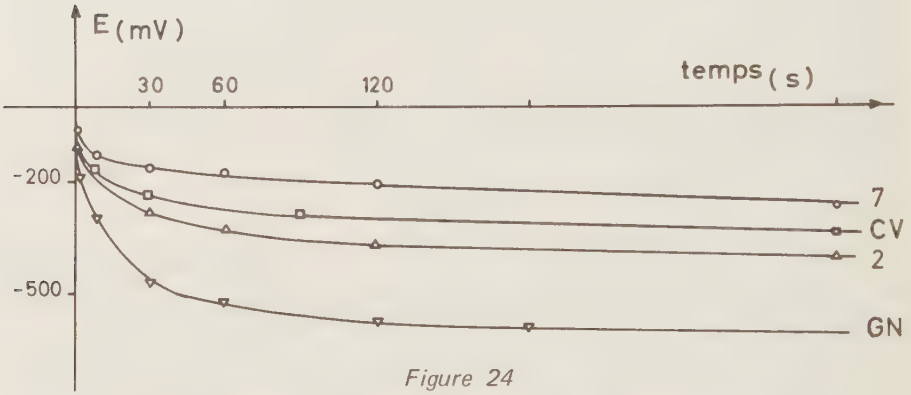


Figure 24

Courbes dépolarisation obtenues sur quelques carbones prégraphitiques :
2. coke de Gilsonite – 7. charbon de bois CIPEL – CV. carbone vitreux.

1) Dépolarisation.

Nous donnons figure 24, les courbes de dépolarisation obtenues sur quelques variétés en utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour le graphite. Les autres variétés n'ont pu être étudiées car nous ne possédions pas encore un appareil d'enregistrement automatique des courbes.

Si l'on admettait qu'un processus de diffusion dans les pores des réactifs gazeux impose sa cinétique à la désorption des oxydes on ne comprendrait pas qu'un corps dont la porosité est nulle, comme le carbone vitreux, ait pratiquement le même comportement qu'un noir de carbone ayant une microporosité très importante. Il est à remarquer que, au-delà de la première minute, tous les échantillons présentent la même pente de décroissance.

D'après STERN (10) nous devrions avoir entre la tension de dépolarisation et le temps une relation de la forme :

$$E_{dep.} = A + B.\log\ (t + K)$$

Ce qu'il vérifie après une étude faite sur une série de cuves industrielles lui donnant

un $E_{dep.}$ moyen pour une variété d'anode de type précuite, ce qui correspond dans une certaine mesure à nos anodes coke de gilsonite. Nous ne trouvons pas cette loi de variation de la vitesse de décomposition des complexes pour nos échantillons. En fait STERN admet comme loi de variation de la vitesse de décomposition des complexes la relation suivante :

$$\frac{dp}{dt} = K.\ p^r$$

dans laquelle **p** représente la pression partielle des complexes oxygénés sur l'anode. Nous savons maintenant que la vitesse de désorption est uniquement fonction de l'énergie d'activation de la désorption. De ce fait l'hypothèse de départ ne convient pas.

2) Etablissement de la tension d'équilibre

Nous avions remarqué que certains échantillons mettaient un certain temps avant d'atteindre la valeur de tension correspondant à l'état d'équilibre dynamique. Nous avons pu, pour certaines variétés, enregistrer très précisément cette montée de tension en fonction du temps. Pour les autres variétés nous n'avons pu reprendre les expériences ne disposant plus des échantillons.

Nous portons, figure 25, pour une densité de courant donnée la tension anodique en fonction du nombre de coulombs traversant la cellule, de manière à suivre l'établissement de la tension en fonction de la quantité d'oxygène chimisorbée par l'anode jusqu'à la stabilité. La courbe obtenue dépend, pour une variété donnée, de la température expérimentale. On remarque le comportement anormal du carbone vitreux pour lequel on s'attendait à une saturation rapide de la surface. La porosité est pratiquement nulle et il n'est pas vraisemblable qu'il s'agisse d'une activation de la surface par ouverture de la porosité fermée. On remarquera, de plus, que pour ces échantillons on retrouve, inversé, le même ordre pour la décroissance de la tension en fonction du temps. Ce qui n'est pas vrai pour le charbon de bois CIPEL qui ne figure pas sur la figure 25.

Par contre si l'on porte, en abscisses la quantité de coulombs rapportée à la surface totale du corps (c'est-à-dire un indice du degré de recouvrement) nous remarquons, outre le comportement particulier du carbone vitreux, le fait que les courbes correspondant aux graphites et au coke de gilsonite se recouvrent. Il serait imprudent de tirer des conclusions pour un résultat portant sur deux échantillons seulement. Nous donnons cette relation à titre indicatif en remarquant que, si cette superposition intervenait pour d'autres échantillons, nous confirmerions par là l'identité de comportement électrochimique des variétés examinées (figure 26).

VI – APPROCHE THEORIQUE DANS LE CADRE D'UN MODELE SIMPLE.

Nous avons remarqué que parmi tous les échantillons examinés, seul le

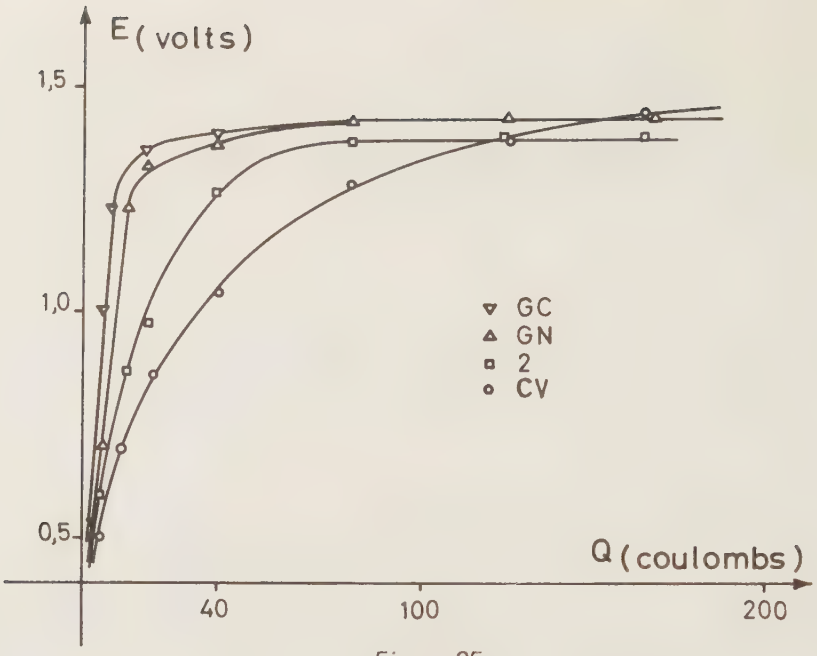


Figure 25

Etablissement de la tension d'équilibre dynamique. Tensions anodiques en fonction du nombre de coulombs traversant la cellule, pour une densité de courant de 0,1 A/cm^2 :
2. coke de Gilsonite — GC. graphite corroyé — GN. graphite nucléaire — CV. carbone vitreux.
Température expérimentale : 985 °C.

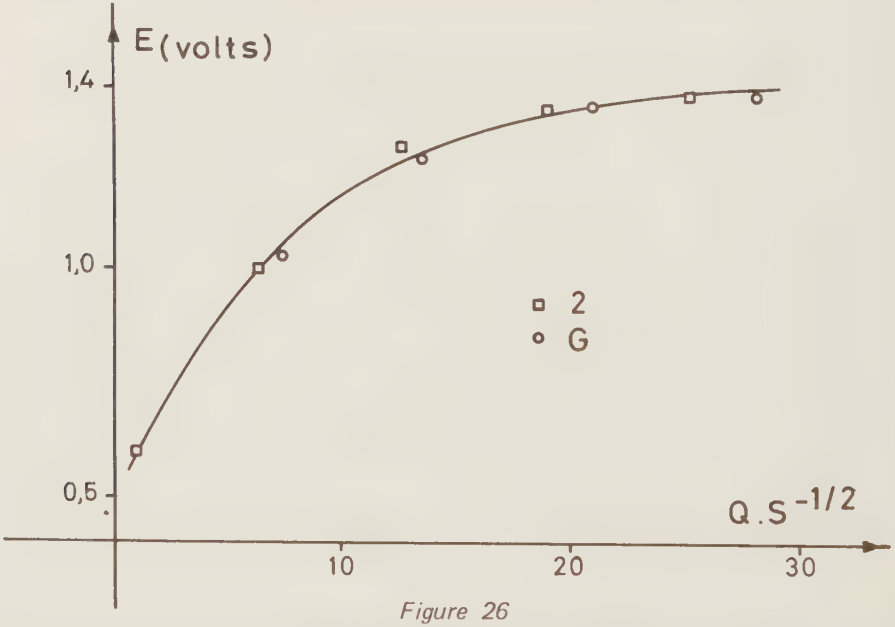


Figure 26

Etablissement de la tension d'équilibre dynamique. Tensions anodiques rapportées au nombre de coulombs, par unité de racine carrée de la surface BET, traversant la cellule. Densité de courant de 0,1 A/cm^2.

carbone vitreux présentait un comportement particulier. Si l'on porte (figure 27), pour une densité de courant donnée, les valeurs de la tension anodique de nos échantillons en fonction du logarithme de la surface spécifique BET, nous obtenons une courbe possédant une partie rectiligne sauf pour les faibles surfaces. Nous avons pensé qu'il nous serait possible d'expliquer ce phénomène dans le cadre d'un modèle simplifié où la surtension d'activation varie seule. Ce qui nous amène à supposer que les surtensions d'un autre type sont absentes ou constantes dans les conditions expérimentales.

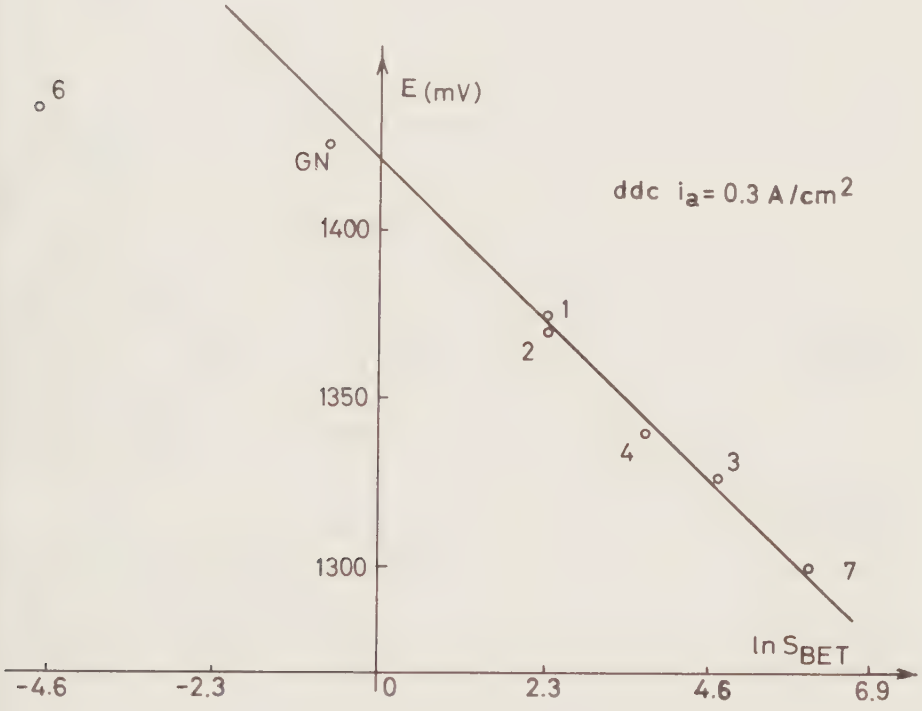


Figure 27

Courbe tension anodique-surface spécifique BET des échantillons, pour une densité de courant donnée.
1. coke de Brai — 2. coke de Gilsonite — 3. coke métallurgique — 4. semi-coke de Brai BT.
6. carbone vitreux — 7. charbon de bois — GN. graphite nucléaire.

1) Etude théorique.

Le mécanisme d'oxydation anodique d'une électrode de carbone dans un sel fondu comprend un transfert d'électrons, suivi de la chimisorption de l'oxygène à l'interface solide hétérogène-liquide. L'hétérogénéité de la surface sera de deux ordres :

- une hétérogénéité liée à l'existence de la porosité,

- une hétérogénéité énergétique conduisant à la notion de sites préférentiels ou encore de plages actives (53).

Le nombre de centres par unité de surface réelle est donné, d'après AUDUBERT (54), par la relation :

$$n = \iint_{0}^{\infty} \varphi(E).\ \Psi(E').\ dE.\ dE'$$

Ψ **(E')** et φ **(E)** sont des fonctions de répartition. Ψ **(E')** représente le nombre de centres relatifs aux complexes (C — ion complexe oxygéné) dont l'énergie est comprise entre **E'** et **E' + dE'**. φ **(E)** représente le nombre de centres relatifs aux complexes (C — ion oxygéné) dont l'énergie est comprise entre **E** et **E + dE**. Le courant étant proportionnel au nombre de centres. Ce coefficient a la dimension d'une concentration par unité de surface. En fait il représente, sous une forme plus élaborée, un terme déjà introduit par EYRING et al. (55), dans la théorie de la vitesse absolue, caractérisant la concentration par unité de surface, de complexes activés se rapportant à l'étape de transition. AUDUBERT introduit l'idée d'une répartition des centres en fonction de leur énergie d'activation et l'étape énergétique supplémentaire de désolvatation : c'est-à-dire la nécessité pour l'ion actif de se débarrasser avant réaction du cortège des ions qui l'entourent. La plupart du temps on donne à ces fonctions de répartition la forme d'une exponentielle. Pour les carbones c'est le cas notamment de CONSTABLE (56). En fait ce coefficient peut dépendre du potentiel, comme le rappelle DELAHAY (57), mais comme lui nous le considérerons constant. Tout se passe comme si l'on assimilait le carbone à un métal sur lequel seules les surfaces non contaminées seraient actives (58).

Par ailleurs nous savons que la chimisorption de l'oxygène sur le carbone est une réaction activée et la chaleur de chimisorption décroît linéairement en fonction du degré de recouvrement de la surface (58). Cette adsorption a donc les caractéristiques décrites par les isothermes d'adsorption de TEMKIN (58), encore appelés isothermes de FRUMKIN-LANGMUIR (59).

On connaît déjà (60, 61) une relation entre la densité de courant et la surtension dans le cas d'une réaction de décharge sur une surface homogène avec chimisorption de l'espèce obtenue, lorsque à la chimisorption correspondent des isothermes du type TEMKIN :

$$i_a = i'_o \cdot n \exp. \frac{\alpha f}{2} (\theta - 0{,}5). \exp. \frac{\alpha n F}{RT} \eta \qquad (I)$$

Dans cette relation l'état standard a été défini pour un degré de recouvrement $\theta_o = 0{,}5$. Ce qui permet de simplifier la relation représentant la loi d'adsorption pour $0{,}2 < \theta < 0{,}8$. **f** représente la diminution de la chaleur d'adsorption par mole absorbée. Les autres lettres ont leur signification habituelle.

Dans la suite nous intégrerons le coefficient **n** dans l'écriture du courant d'échange :

$$i_o = i'_o \cdot n$$

Dans l'expression (I), le degré de recouvrement varie avec la surtension (61), et l'on peut essayer de donner une forme simple à cette loi de variation.

Pour une certaine densité de courant, en condition d'équilibre dynamique, le recouvrement de la surface est le fait de deux réactions antagonistes. L'une correspond à la décharge des ions oxygénés :

$$O^{2-} \rightarrow O_{ads.} + 2\,e^-$$

Pour l'autre, nous avons choisi la réaction de recombinaison des atomes adsorbés qui libère des centres actifs.

$$2\ O_{ads.} \cdot O_2$$

A l'équilibre on peut égaler les vitesses d'adsorption et de recombinaison, soit, d'après DELAHAY (61) :

$$k\ (O^{2-})\ \exp.\ \frac{\alpha f}{2}\ (\theta - 0{,}5)\ \exp.\ \frac{\alpha nF}{RT}\eta = k'\ \exp.\ (1-\alpha)\ f\ (\theta - 0{,}5)$$

En toute rigueur les coefficients de transfert des deux réactions ne sont pas forcément identiques. Nous l'admettrons toutefois, de même que nous poserons $k = k'$: avec $(O^{2-}) = 1$, ce qui est valable dans une solution saturée en alumine. On trouve alors entre θ et η la relation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha}{2 - 3\alpha} \cdot \frac{2nF}{fRT}\ \eta + 0{,}5 \qquad (II)$$

Si $\eta = 0$, on retrouve la valeur θ_o correspondant à l'état standard. Nous poserons dans la suite :

$$\gamma = \frac{\alpha}{2 - 3\alpha}$$

en remarquant que pour $\alpha = 0{,}5$ nous avons $\gamma = 1$.

En portant (II) dans (I), nous obtenons l'expression générale :

$$i_a = i_o \cdot \exp.\ (1+\gamma)\ \frac{\alpha nF}{RT}\eta \qquad (III)$$

Dans cette expression la densité de courant est exprimée par rapport à la surface réelle du corps. Nous devons donc maintenant tenir compte de la rugosité de la surface en exprimant la densité de courant par rapport à la surface frontale, ce qui nous permettra de confronter l'équation que nous obtiendrons avec nos résultats expérimentaux.

Soit S_f la surface frontale de notre anode. On peut considérer cette surface comme celle de portions de sphères ayant un volume total V_g . A surface égale ce volume dépendra des tranches granulométriques utilisées dans la composition de l'anode. La surface réelle de travail S_r correspondant à S_f sera donnée par la relation suivante :

$$S_r = V_g d_a \cdot s_r$$

s_r étant la surface réelle de travail en m^2/g, et d_a la densité apparente de l'échantillon.

La densité de courant réelle sera donnée par :

$$i_a = \frac{I_a}{S_r}$$

et la densité de courant frontale par :

$$i'_a = \frac{I_a}{S_f}$$

d'où la relation :

$$i'_a = \frac{V_g d_a}{S_f} \; s_r \cdot i_a$$

Soit, en utilisant la valeur de i_a donnée dans l'expression (III) :

$$i'_a = i_o \cdot \frac{V_g d_a}{S_f} \cdot s_r \exp.\ (1 + \gamma)\ \frac{\alpha n F}{RT}\ \eta \qquad \text{(IV)}$$

Nous pouvons maintenant expliciter η en fonction de s_r.

$$\eta = \frac{RT}{(1 + \gamma)\,\alpha n F} \ln i'_a - \frac{RT}{(1+\gamma)\,\alpha n F} \ln s_r + K \qquad \text{(V)}$$

Nous ne connaissons pas la surface réelle de travail mais nous pouvons en première approximation introduire la relation que nous avions trouvée graphiquement lors de nos expériences. Soit une relation du type :

$$s_r = k. \sqrt{s_{BET}} \qquad \text{(VI)}$$

En introduisant (VI) dans (V) nous obtenons la relation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{(1+\gamma)\,\alpha n F} \ln i'_a - \frac{RT}{2(1+\gamma)\,\alpha n F} \ln s_{BET} + K \qquad \text{(VII)}$$

C'est donc une relation du type Tafel dans laquelle nous avons introduit un terme correctif pour tenir compte de la variation de surface d'un échantillon et qui va nous permettre d'exploiter nos résultats expérimentaux.

2) Remarque.

La courbe expérimentale, figure 27, a été tracée à partir de points expérimentaux obtenus sur des carbones de nature différente alors que la relation (VII) s'applique, pour K' effectivement constant, à un échantillon dont on aurait fait varier la surface. Donc, si pour i'_a donnée on étudie la variation de η en fonction de s_{BET}, il s'introduira une variation concomitante du terme K' . Mais il est

peut probable que cette variation affecte, dans une large mesure, la pente de la droite que nous devrions trouver.

3) Calcul du coefficient de transfert α

En faisant une hypothèse sur le nombre d'électrons échangés pendant l'étape de transfert de charges, la relation (VII) devrait nous permettre de calculer la valeur du coefficient de transfert α :

- en nous référent à la figure 18, lorsque à surface anodique constante la surtension varie en fonction de la densité de courant,
- en nous référent à la figure 27, lorsque à intensité de courant constante la surtension varie en fonction de la surface BET de l'anode.

Si l'on considère que l'étape fondamentale la plus vraisemblable correspond à la décharge d'un ion oxygène on peut choisir n = 2. Le tableau VI montre l'accord entre les valeurs de α obtenus par deux approches expérimentales différentes.

TABLEAU VI

Référence	Pente		α
	théorie	expérience	
Figure 18	$\frac{2{,}3\ RT}{(1+\gamma)\alpha nF}$	0,095	0,60
Figure 27	$\frac{2{,}3\ RT}{2(1+\gamma)\alpha nF}$	0,046	0,60

La valeur que nous obtenons pour le coefficient de transfert permet de justifier le choix fait pour n. Par ailleurs, ce résultat montre que la relation (VII), qui découle d'une approche théorique simple, convient pour l'expression des résultats expérimentaux. De plus, l'accord entre les deux valeurs trouvées pour le coefficient de transfert est une justification de la relation empirique (VI) entre la surface réelle et la surface BET.

4) Comportement du carbone vitreux

Il est à remarquer que le carbone vitreux présente un comportement particulier. En fait ce corps est le seul pour lequel la valeur de la surface ne correspond pas à une valeur moyenne mais à une mesure effectuée sur le corps vierge. Il se peut, donc, qu'il possède après activation une surface plus élevée.

Nous avons remarqué, déjà, que l'équilibre en tension était long à atteindre. Cette hypothèse semblerait confirmée, non seulement par la place que ce corps occupe dans l'échelle des tensions, mais également par de récentes mesures de capacité de couche double (41). Ces mesures donnent pour le carbone vitreux et le graphite pyrolithique respectivement 40 et 60 $\mu F/cm^2$. Ce qui correspond bien à des surfaces actives voisines pour ces deux corps.

VIII – CONCLUSIONS.

1) Droites de Tafel, pentes de Tafel.

Si l'on excepte quelques investigations pour lesquelles, comme nous l'avons vu, on peut émettre des doutes quant à la validité de la méthode expérimentale, l'analyse des courbes de polarisation anodique montre une assez probante convergence compte-tenu des difficultés expérimentales. Il ressort, comme le montre PAUNOVIC (62), que pour les graphites les tracés présentent deux parties ayant des pentes distinctes. Pour des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm^2, une pente proche de 0,290; au-delà, une pente pouvant varier entre 0,095 et 0,150.

Dans un travail antérieur, PIONTELLI (63) donnait une valeur de 0,180 sans indiquer l'échelle des densités de courant. Aussi, on peut penser que dans ce travail préliminaire, PIONTELLI tenait compte des points expérimentaux qu'une analyse plus poussée (45) classera en deux catégories.

Nos études expérimentales correspondent surtout à des densités de courant supérieures à 0,1 A/cm^2. Mais nous remarquons que le point obtenu pour le graphite à 0,05 A/cm^2, s'écarte nettement de l'alignement des points précédents. Notre étude sur les autres variétés de carbone permet de généraliser les remarques précédentes.

Il semble donc se confirmer que les mécanismes anodiques donnent un tracé caractérisé par deux droites en coordonnées semi-logarithmiques : le changement de pente se produisant pour une valeur de densité de courant comprise entre 0,1 et 0,15 A/cm^2 suivant la variété de carbone examinée (figure 18).

2) Nombre d'électrons échangés au cours du transfert.

Si l'on s'attachait à interpréter les courbes de polarisation en utilisant la relation classique de Tafel, on serait amené, au regard des résultats expérimentaux, à trouver (en prenant $\alpha = 0,5$) que le nombre d'électrons échangé au cours du transfert de charges est égal à 4.

Si l'on se réfère aux approches théoriques relatives aux réactions avec transfert de charges (64, 65) on s'aperçoit que le transfert de plus d'un électron est très improbable surtout si le corps réagissant est complexé (66) : et le transfert de deux électrons doit être considéré comme la succession quasi

simultanée du transfert de deux fois un électron (65). De ce fait l'hypothèse de $n = 4$ pour rendre compte des résultats semble peu vraisemblable. Il apparaît pourtant que un grand nombre de chercheurs ont dû déjà utiliser cette même hypothèse, notamment dans le cas des réactions sur électrodes métalliques solides (67).

Les mêmes études entreprises sur électrodes métalliques liquides ont donné, par contre, des résultats satisfaits par l'hypothèse $n = 2$. Cette différence de comportement a été attribuée, dans le cas de l'électrode solide, à un effet de surface dû à la chimisorption d'un composé actif. Cet effet modifiant la pente des courbes de Tafel obtenues point par point dans le cadre d'une étude d'équilibre dynamique (67).

Nous avions esquissé l'approche théorique de notre problème en partant du même concept mais en ne tenant pas compte de l'influence de la surtension sur le degré de recouvrement (68). Cette étude complétée ici, semble montrer que l'interprétation des courbes de polarisation dans le cas de mécanismes complexes doit être extrêmement prudente. PAUNOVIC (62) récemment a esquissé une démarche similaire qu'il appuie sur une approche théorique de BOCKRIS et KITA (69) relative aux électrodes métalliques. En fait, si PAUNOVIC ne parvient pas à une conclusion nette, c'est parce que l'approche de BOCKRIS sous-entend que la chimisorption du composé se fait selon un isotherme du type Langmuir, c'est-à-dire qu'elle considère la surface d'adsorption comme énergétiquement homogène.

3) Cas des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm².

Lorsque i_a est supérieure à 0,1 A/cm², la relation (VII) que nous avons établie, permet d'interpréter les courbes de polarisation par l'apparition d'une surtension d'activation à laquelle vient se superposer un effet de surface dû à la chimisorption de l'oxygène : ceci au cours d'un mécanisme de transfert nécessitant deux électrons. Par exemple :

$$O^{2-} \rightleftharpoons O_{ads.} + 2\,e^-$$

Ce mécanisme ne variant pas d'un carbone à l'autre.

Pour les densités de courant plus faibles, on peut être tenté, comme le fait PAUNOVIC (62), d'introduire un autre mécanisme pour expliquer une pente différente. On peut également admettre que pour les faibles surtensions, le degré de recouvrement n'est pas encore une fonction de la surtension dans la mesure où les complexes plus stables ne sont pas chimisorbés. De ce fait, l'effet de surface ne s'ajoute pas à la surtension. La pente de la droite de Tafel représentée théoriquement par l'expression

$$\frac{RT}{\alpha nF}$$

donne aussi un mécanisme à deux électrons. Rien ne permet de penser qu'il est différent du précédent.

Chapitre VI

CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

I — INTRODUCTION

Il ressort des travaux antérieurs les plus récents et de nos expériences que la chimisorption de l'oxygène, en partie irréversible, conditionne tous les phénomènes anodiques et par là leur explication. Nous savons que le carbone fixe l'oxygène en formant des complexes de surface. On entend par là qu'il existe sur la surface du carbone une association carbone-oxygène à laquelle il n'est pas possible de donner une représentation exacte. Cette association joue un rôle primordial dans les processus électrochimique comme semble l'avoir vu le premier REMPEL. Elle conduit à un phénomène de "mémoire électrochimique" très bien expliqué et mis en évidence par REY (11).

Nos premières études semblent montrer que la tension anodique est liée à un blocage des centres accepteurs d'oxygène par ces complexes. Cette tension semble stable dès que le degré de recouvrement maximal en complexe est atteint. On a insisté sur le fait qu'une partie de ces complexes était stable à la température d'expérience, entendant par là que leur vitesse de désorption peut être si lente que, en première approximation, on considérera l'adsorption comme irréversible. REY (11) a montré qu'il était possible par trempe de "geler" ces associations sur la surface. Or, en fait, la stabilité d'un complexe se traduit :

- en terme énergétique par l'existence d'une barrière de potentiel que l'on figure par l'énergie d'activation de désorption fonction de la température et du degré de recouvrement.
- en terme cinétique par l'incidence sur la vitesse de désorption des oxydes du carbone.

Nous avons voulu étudier dans quelle mesure la tension anodique était liée à la formation sur la surface de ces entités stables.

La désorption des oxydes de surface est un phénomène chimique dont la vitesse dépend de paramètres cinétiques chimiques, telle que l'énergie d'activation de désorption par l'intermédiaire de la constante de vitesse de la réaction. Les variables électriques ne modifient pas les données du problème de la désorption bien que, en régime d'électrolyse, le champ électrique impose la répartition des charges sur la surface. On peut donc, pour caractériser l'influence sur la tension anodique du blocage des centres actifs, faire varier des paramètres liés, les uns à la stabilité des complexes, agissant sur la vitesse de désorption, les autres à des variables électriques. Nous étudierons :

- dans la première catégorie l'influence de la température,
- dans la deuxième, l'influence de la vitesse de balayage en intensité ou en tension et du temps d'électrolyse.

II – GENERALITES

Le tracé des courbes a été fait à l'aide d'un système automatique de pilotage en tensions ou en intensités. Le mode expérimental et les schémas de montage, ainsi que les appareils utilisés ont été décrits dans le chapitre I. La reproductibilité est d'autant plus grande que la vitesse de balayage est plus faible. Par ailleurs, plus la vitesse de balayage sera faible et plus la courbe obtenue se rapprochera de la courbe correspondant à l'état d'équilibre dynamique.

La plupart des courbes obtenues semblent présenter deux régimes d'électrolyse séparés par un palier de diffusion (voir schéma, figure 28). On peut penser comme l'indiquent certains travaux (39, 56), que le régime (a-b) correspond à l'électrolyse d'une impureté. L'épuisement de celle-ci conduit par un palier de diffusion à un deuxième régime (e-d) qui correspond à l'électrolyse de l'alumine et à la formation de complexes de surface. Si l'on bloque la densité de courant en un point de (a-b) la tension s'élève progressivement jusqu'à atteindre la valeur correspondant au point équivalent de (e-d).

Considérons la figure 29 correspondant à un tracé où le régime (a-b) est absent. On remarque que, quel que soit le mode de balayage les courbes aller et retour, pour une même vitesse ne se superposent pas. Ce qui est l'indice d'une modification de l'état de surface, puisque le processus et la cinétique électrochimique sont les mêmes. On peut penser que les complexes de surface, comme l'indique REMPEL (1), sont responsables de cette hystérésis, qu'il observe pour une courbe de polarisation tracée point par point. En effet, nous n'observons pas cette hystérésis lorsque l'on effectue un balayage aller et retour sur le tracé correspondant à (a-b) . En d'autres termes nous disons que les complexes de surface sont fixés d'une manière "irréversible", à la température de l'expérience, dès que l'on dépasse une certaine tension ou une intensité "critiques" correspondant au point où les courbes aller et retour se différencient. Cette fixation a pour effet de maintenir le degré de recouvrement à une valeur plus élevée,

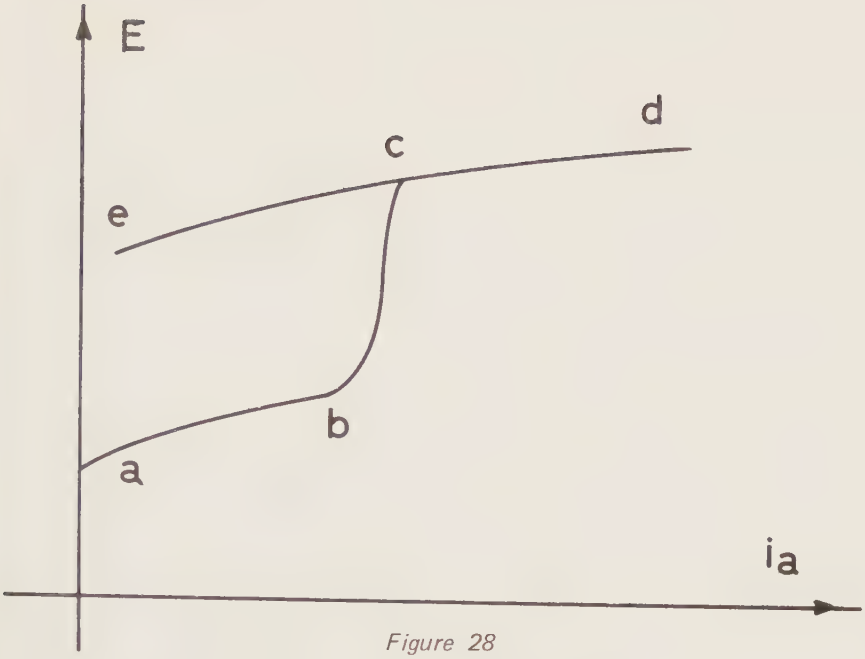


Figure 28

Schéma d'un tracé intensiodynamique.

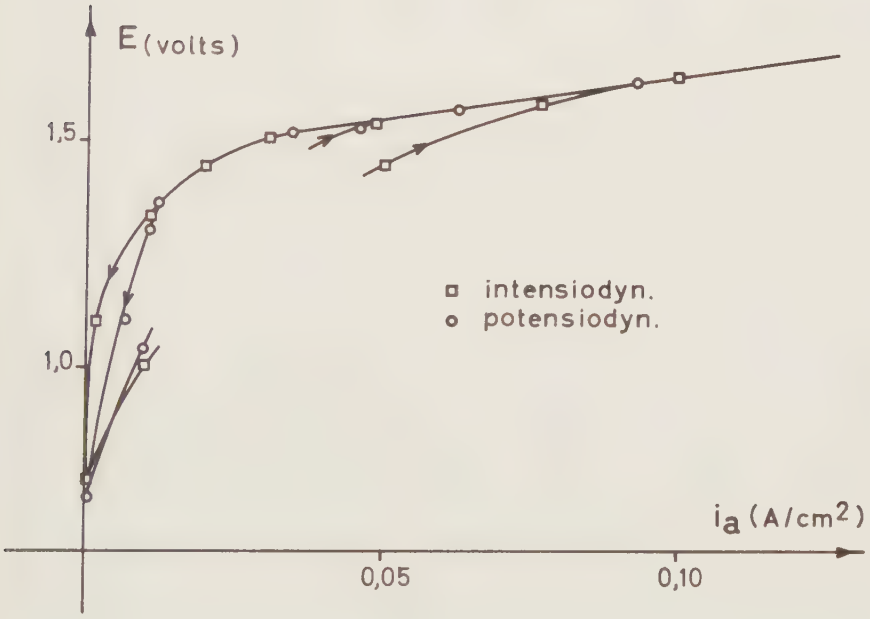


Figure 29

Tracé intensiodynamique et tracé potensiodynamique dans les mêmes conditions, montrant une hystérésis entre les courbes balayage aller et retour.

d'où le décrochement par rapport à la courbe de balayage aller. A la partie commune correspond le même état de surface.

III – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Par l'intermédiaire de l'énergie d'activation la température a une influence sur la stabilité des complexes. Plus la température est élevée et plus la vitesse de désorption augmente, donc moins stables sont les complexes. Donc, pour une même cinétique électrochimique nous aurons une cinétique chimique différente. Nous avons opéré, pour une même vitesse de balayage à des températures variant entre 910° et 1070°C. Le tableau VII donne les conditions opératoires.

TABLEAU VII

Courbes	Température °C	Composition des bains % poids		
		Al_2O_3	AlF_6Na_3	AlF_6Li_3
1	910	4	76	20
2	985	10,5	89,5	–
3	1070	11	89	–

On remarque, figure 30, que plus la température est élevée et plus pour une même densité de courant la tension anodique est faible. Ce qui tend à montrer que plus les complexes sont stables, c'est-à-dire plus le degré de recouvrement est élevée et plus la tension anodique est élevée.

IV – INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE

Dès que l'on dépasse une certaine tension, c'est-à-dire dès qu'apparaît l'hystérésis, on peut admettre que l'on commence à former les complexes stables. A cet état de surface correspondra un processus de combustion caractérisé par sa vitesse. Aussi plus le balayage de retour est rapide et plus l'on doit maintenir artificiellement sur la surface un degré de recouvrement élevé. De ce fait et pour une même densité de courant on devrait conserver une tension plus élevée qui caractérisera l'état "d'irréversibilité" correspondant au "gel" des complexes sur la surface.

C'est effectivement ce que nous observons, figure 31. Plus la vitesse de balayage retour est grande et plus l'on tend à conserver artificiellement une valeur élevée de la tension. Du reste si l'on bloque le balayage en un point la tension décroît jusqu'à la valeur correspondant à l'équilibre.

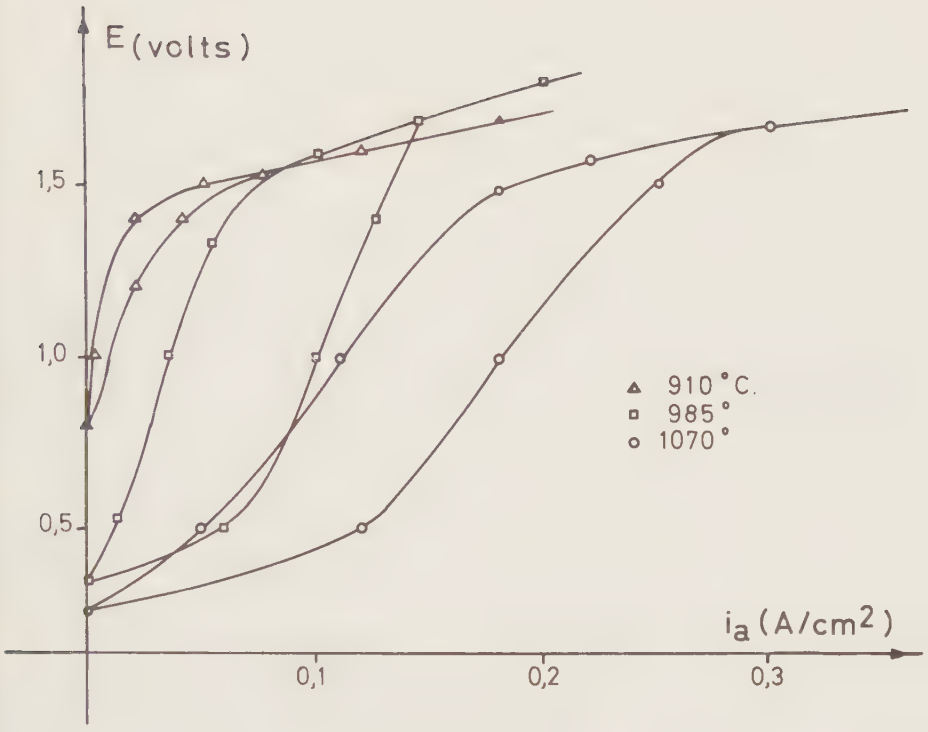


Figure 30

Influence de la température sur les courbes de balayage en intensités. Durée cycle de balayage : trois minutes. Bain cryolithe sodique saturé en alumine – (+ 20% de cryolithe lithique pour la température de 910°C).

V – INFLUENCE DU TEMPS D'ELECTROLYSE SUR LA COURBE RETOUR

Après une première série de balayage nous avons effectué une électrolyse de quarante cinq minutes à 0,19 A/cm², puis nous reprenons le balayage. Nous observons, figure 32, les courbes retour obtenues, pour une même vitesse, avant et après électrolyse. Le décalage que nous observons, semble montrer que la modification de l'état de surface durant l'électrolyse tend à accentuer le caractère de stabilité des complexes sans toutefois modifier le degré de recouvrement puisque à une certaine densité de courant correspond la possibilité de fixer l'oxygène pour un certain nombre de centres.

On remarque, de plus, que durant l'électrolyse, à cette modification de l'état de surface qui se traduira par une modification de la vitesse de combustion, correspond une tension anodique stable.

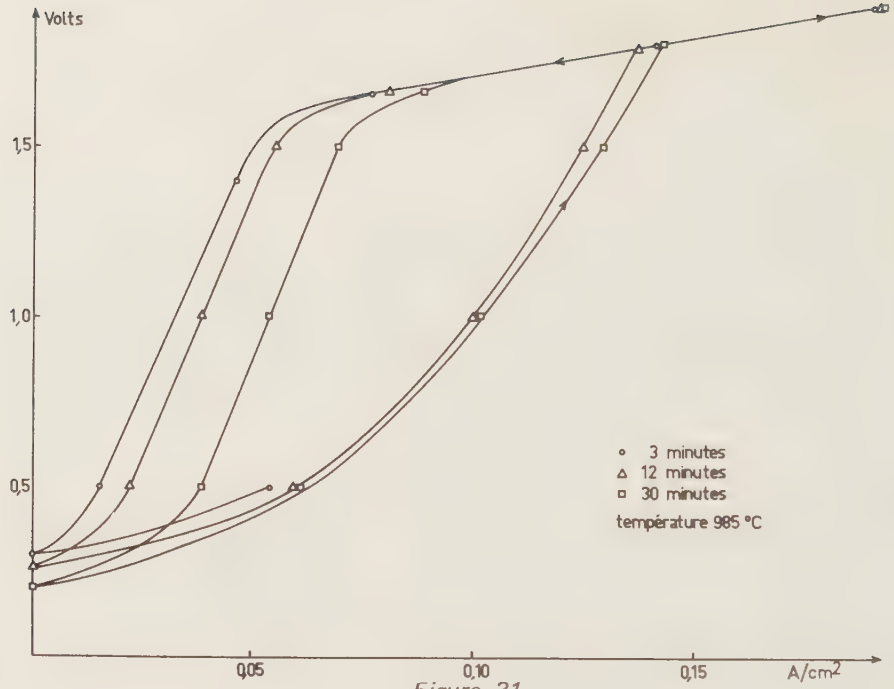


Figure 31

Influence de la vitesse de balayage sur les courbes retour.
Bain cryolithe sodique + 10,5% alumine.

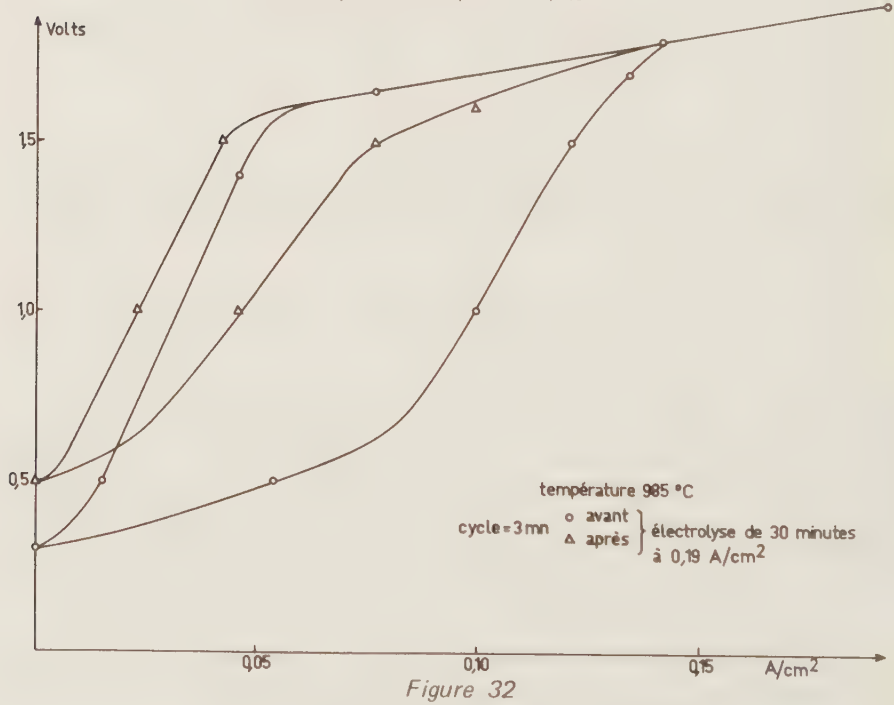


Figure 32

Influence du temps d'électrolyse sur la courbe retour.

Chapitre VII

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT DES ANODES

I – GENERALITES

Nous avons vu, en introduction, que la schématisation des diverses réactions anodiques faisait ressortir :

- une étape électrochimique,
- une étape purement chimique.

Par définition la réaction chimique a une constante de vitesse qui ne dépend pas de la tension d'électrode. Il peut arriver, par contre, que la réaction chimique impose sa cinétique. Dans ce cas la réaction anodique globale, qui est électrochimique, a une cinétique qui dépend de paramètres chimiques tels que : constante de vitesse ou ordre de la réaction. Nous avons alors affaire à une surtension de réaction.

Il est important de savoir si les processus anodiques conduisent à une surtension de réaction. Dans ce cas, en effet, il y aura une relation entre la tension anodique d'un carbone et sa réactivité chimique : la carboxyréactivité pouvant devenir un test simple du comportement électrochimique d'un mélange anodique et les paramètres agissant sur la cinétique chimique (tels que surface réelle, catalyseurs ou inhibiteurs de réaction) ayant une influence sur la tension anodique.

Le problème a déjà été abordé directement par THONSTAD. DROSSBACH (70) lui, imagine toutes les combinaisons réactionnelles possibles. Il leur donne un support mathématique conduisant à des expressions de la surtension en fonction des divers paramètres cinétiques, assez peu maniables. Diverses approximations sur les constantes de vitesse et la négation, à priori, de la probabilité

d'une surtension d'activation conduisent les auteurs à admettre l'existence d'une surtension de réaction. Ce problème a aussi été abordé indirectement par des auteurs qui se préoccupent de la consommation de carbone et du délitement de l'anode dans le bain (1, 71, 72). Voulant améliorer la tenue mécanique des anodes, ils introduisent dans le brai des inhibiteurs ou des catalyseurs de réaction pour homogénéiser les réactivités du coke liant et du coke support. Ils étudient alors l'influence sur la réactivité chimique, sur le délitement de l'anode et aussi sur la tension anodique. C'est-à-dire que, sans l'évoquer, ils concluent à la présence d'une surtension de réaction.

II – APPROCHE THEORIQUE DU PROBLEME

Un schéma simple traduisant les réactions anodiques montre que l'étape proprement électrochimique qui conduit à la décharge d'ions complexes oxygénés est suivie d'une réaction chimique hétérogène complexe conduisant à la désorption d'un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone (73). N'importe quel formalisme, même très élaboré, ne peut que traduire d'une manière approchée et incomplète la réalité énergétique et cinétique du processus.

L'analyse générale d'un tel processus a été faite par VETTER (74). Elle conduit, dans le cas d'une surtension de réaction à une relation entre densité de courant et surtension de la forme suivante :

$$\eta_r = \frac{\nu RT}{pnF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_r} \right) \qquad (I)$$

dans laquelle **p** représente l'ordre de la réaction chimique. Dans cette écriture ν est le facteur stoechiométrique de la substance qui intervient dans l'étape électrochimique comme dans l'étape chimique. Dans notre cas (par convention) puisque cette substance — les complexes de surface — est la phase oxydée de la réaction électrochimique, nous avons :

$$\nu > 0$$

Donc, lorsque $i \to i_r$, la surtension $\eta_r \to -\infty$. **i** doit avoir le signe de η_r (74) La densité de courant limite est donc une densité de courant cathodique. Ce qui est vérifié par le fait que, effectivement la consommation de la substance oxygénée sur la surface de l'électrode correspond à une réaction cathodique.

Pour des densités de courant anodiques, lorsque

$$-\frac{i}{i_r} \gg 1$$

on peut simplifier (I) . Nous obtenons (2) :

$$\eta_r = -\frac{RT\nu}{npF} \ln i_r + \frac{RT\nu}{npF} \ln i \qquad (2)$$

L'ordonnée à l'origine de la droite représentative de la variation de la fonction

$\eta_r = f(\ln i)$ donne la valeur de i_r. Dans le cas d'une réaction en phase hétérogène la densité de courant de réaction limite est liée à la vitesse v_o de la réaction chimique :

$$i_r = - \frac{nF}{\nu} v_o \qquad (3)$$

Cette vitesse est, dans notre cas, caractéristique de la réactivité de l'anode vis-à-vis du gaz carbonique. Donc, dans l'hypothèse d'une surtension de réaction nous observerons, sur des corps ayant des réactivités différentes et des surfaces voisines, des courants limites différents.

En toute rigueur nous devons admettre, de plus, que la surtension de réaction se produira seule. Pour que l'équilibre correspondant au transfert de charge ne soit pas perturbé durant le passage du courant, il faudrait que la densité de courant de la réaction i, soit très inférieure à la densité de courant d'échange i_o correspondant à la réaction de transfert de charge. Ou alors que le déplacement de l'équilibre électrochimique puisse être considéré comme négligeable pour la densité de courant i. En ce qui concerne les phénomènes de diffusion on sait que, dans le voisinage de l'électrode ils ne se produisent pas à la même échelle que les phénomènes de réaction. Généralement :

$$\delta_r \ll \delta_d \qquad (4)$$

Avec δ_d et δ_r, distances à partir de l'électrode, sur lesquelles s'observent respectivement le phénomène de diffusion et le phénomène de réaction. De sorte que si au-delà de la couche de réaction δ_r il n'existe aucun gradient de concentration on ne devrait pas observer la surtention de diffusion. Dans le cas de la superposition des surtensions il semble aisé, du fait de (4), de supprimer le phénomène de diffusion sans perturber le processus de réaction. En fait, dans notre cas, il suffira que l'on puisse considérer les surtensions de diffusion et d'activation, si elles existent, comme constantes, d'un échantillon à l'autre. C'est ce que nous pensons avoir obtenu en travaillant avec des échantillons provenant du même coke et ayant des structures identiques et des textures voisines.

III – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT DE L'ANODE.

La réactivité chimique d'un carbone par rapport à un gaz peut être testée par combustion dans un courant de ce gaz. Cette réactivité dépendra de la structure du carbone, de sa texture, de la nature et du taux des catalyseurs ou des inhibiteurs de combustion qu'il contient. On peut jouer sur ces divers paramètres. Par exemple, l'ouverture de la porosité fermée d'un corps microporeux amène, par le développement de la surface, une augmentation de la réactivité. On peut également introduire artificiellement des impuretés. Cette technique est extrêmement délicate, comme l'a montré AMARIGLIO (75), et il est difficile de déceler un effet de catalyse dès que la quantité d'impuretés dépasse un certain taux. On assiste alors à un empoisonnement de la surface par accumulation

des cendres sur celle-ci. On doit donc partir de corps extrêmement purs.

Pour faire varier la réactivité de nos échantillons nous avons pris comme paramètre d'étude la température de traitement de l'anode ainsi que celle du coke de départ. L'échantillon choisi a été le coke de gilsonite, qui présentait une meilleure tenue mécanique. Ce coke est un carbone graphitable, mais il faut atteindre la température de 1800°C pour que l'on observe un début de graphitation. On peut donc penser que nos échantillons ne subiront pas de réorganisations structurales dans la zone de température où ils sont traités (sauf pour l'échantillon 5) et qu'ils conserveront des structures très voisines. On devrait s'attendre à une modification de la texture. On sait (77) que la variation de la température de traitement n'aura pratiquement aucune influence sur le spectre des macropores de l'anode (pores dont le diamètre est supérieur à 200 Å) De plus, nous avons choisi un corps très microporeux qui contient assez peu de matières volatiles (Soufre, inférieur à 0,6%). Aussi du fait de cette porosité préexistante le départ des matières volatiles se fera sans modifications majeures de la texture. On peut donc en apporter une confirmation en remarquant que la densité apparente du coke augmente avec la température de traitement (77); de plus cette variation est faible. La variation de la réactivité de nos échantillons proviendra donc, d'une variation concomitante de la surface et des impuretés. Toutefois, nous pouvons penser que la variation de la surface sera suffisamment faible pour ne pas introduire un effet de variation de la densité de courant réelle, comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Ce qui est plausible puisque la surtension varie avec le logarithme de la racine carrée de la surface BET.

Nous pensons ainsi, avoir obtenu des échantillons ayant des structures identiques et des textures proches, pour lesquels les surtensions d'activation et de diffusion ne varieront pas d'un échantillon à l'autre. De ce fait nous devrions pouvoir mettre en évidence, si elle existe, une surtension de réaction dont la variation sera liée à la réactivité chimique de nos échantillons.

IV – CARACTERISTIQUES DES ANODES.

Nos échantillons ont été obtenus en cuisant à des températures différentes, sous courant d'azote, des anodes préparées à partir de cokes de gilsonite traités à 1200° et 2200°C et du brai haute température dont la quantité a toujours été égale à 17%. Le cycle de chauffe a été le même pour tous les échantillons (c'est-à-dire : même vitesse de montée en température et même longueur de palier à la température de traitement) de manière à ce que la température de traitement soit réellement le paramètre étudié. BARRILLON (76) a, en effet, remarqué que le cycle de chauffe, à température de traitement égale, influait aussi sur la réactivité des cokes. Les mesures de réactivité sont effectuées à l'aide d'une thermobalance Chevenard, sous courant d'anhydride carbonique à 900°C. On suit la perte de poids de l'échantillon en fonction du temps, ce qui permet de tracer la variation de la vitesse de réaction avec l'usure. Cette courbe nous donne ensuite une réactivité moyenne exprimée en pour cent de la masse gazéifiée par heure.

Les caractéristiques de nos anodes sont les suivantes, indiquées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Anode de Gilsonite	1	2	3	4	5
Temp. T. Coke départ	1200	1200	1200	1200	2200
Temp. T. anode d°C	1050	1150	1250	1450	1200
Carboxyréactivité, %/h	12	13	20	8	
Impuretés, %	0,50	0,54	0,30	0,25	—
Densité apparente	1,50	1,51	1,52	1,53	1,53

V — RESULTATS

Nos courbes ont été tracées dans un bain de cryolithe sodique comprenant 6% de fluorure d'aluminium et 8% d'alumine. La température de travail étant toujours de 985°C.

1) Courbes de polarisation

Les résultats obtenus, figure 33, montrent que la tension anodique ne varie, ni avec la température de traitement du coke de départ, ni avec la température de traitement de l'anode, aux erreurs d'expériences près. Ces deux paramètres ont pourtant une grande influence sur la réactivité chimique de l'anode. Ce qui tendrait à prouver, si nos hypothèses de départ sont exactes, que dans le cas des processus anodiques nous ne sommes pas en présence d'une surtension de réaction. Les paramètres des réactions chimiques à l'anode ne dirigent pas, de ce fait, la cinétique de la réaction globale anodique. Il ne semble donc y avoir aucun lien direct entre la réactivité chimique d'une anode et son comportement électrochimique. On peut donc penser que aucun critère de réactivité chimique ne permet de prévoir le comportement électrochimique d'une anode de carbone.

Ces résultats confirment la première partie de notre travail pour laquelle deux variables pouvaient intervenir conjointement puisque nous travaillions sur des échantillons ayant des surfaces très différentes (facteur agissant sur la densité de courant réelle et sur la réactivité).

2) Courbes de dépolarisation

Les courbes obtenues, figure 34, montrent que le corps le plus réactif

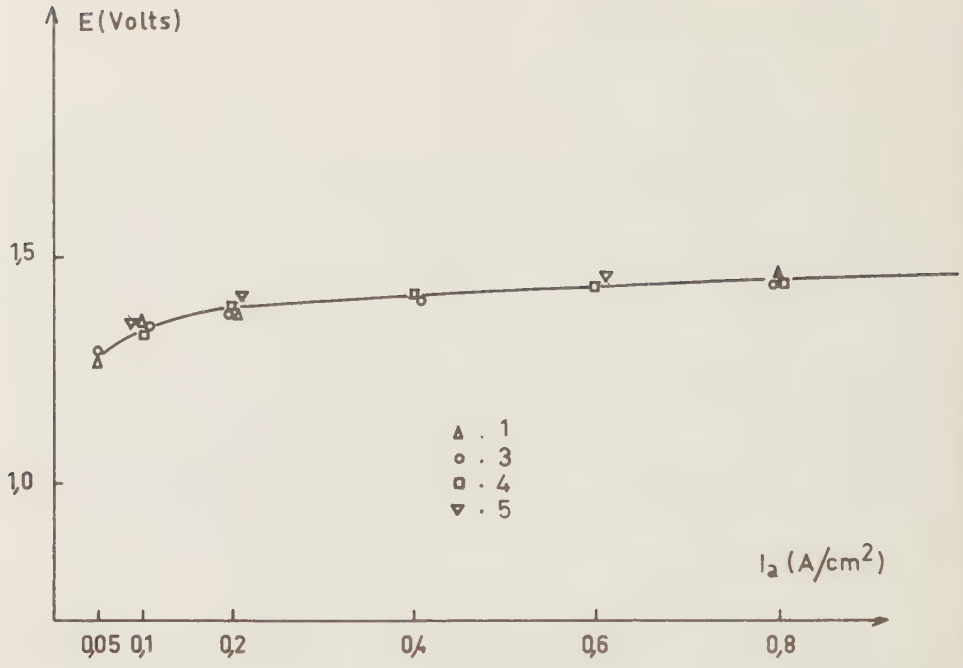


Figure 33

Courbes tension-densité de courant pour des anodes en coke de gilsonite
Température de traitement de l'anode : 1. 1050 °C — 3. 1250 °C — 4. 1450 °C — 5. 1200 °C

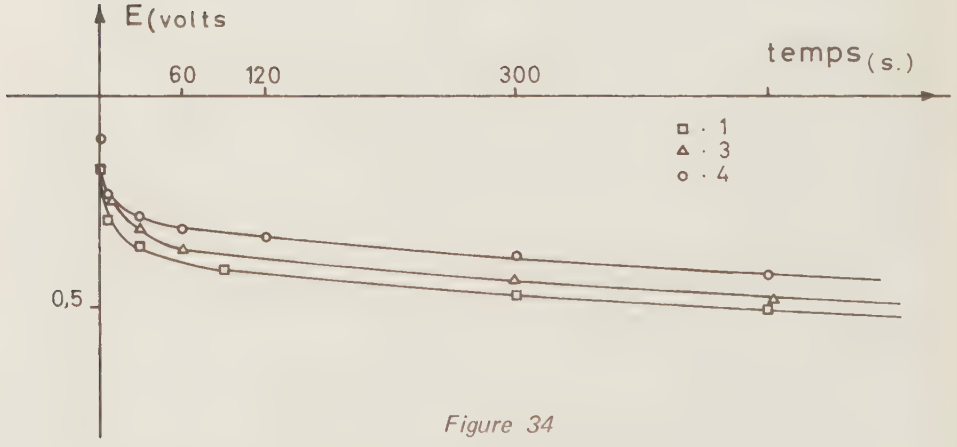


Figure 34

Courbes de dépolarisation pour les anodes en coke de gilsonite.
Température de traitement de l'anode : 1. 1050 °C — 3. 1250 °C — 4. 1450 °C

se révèle comme le corps dont la tension de dépolarisation diminue le plus lentement en fonction du temps. Les courbes déjà obtenues sur les carbones prégraphitiques ne permettaient pas de lier cette décroissance à un effet de diffusion dans la porosité. On peut penser que le classement des réactivités, c'est-à-dire celui des vitesses de combustion correspondant à un régime stable, n'est pas forcément celui des vitesses de désorption lorsque un effet de variation du degré de recouvrement est intervenu. Le facteur β de la relation donnée dans le chapitre V, pour la vitesse de désorption étant un facteur lié à la structure des composés et intervenant dans cette variation relative des vitesses de désorption. Ce que l'on semble observer.

VI – ETUDE DES RESULTATS D'AUTRES CHERCHEURS.

THONSTAD (12) a étudié l'influence de la température de traitement sur une anode du type précuite : il obtient les mêmes résultats que nous mais ne peut les interpréter n'ayant aucun indice sur les paramètres qu'il a fait varier et sur la structure et la texture de ses échantillons. NORDHEIM (78) trouve à partir d'anodes dont la base est un coke de brai des tensions anodiques variables et interprète les différences par une modification dans la structure. Nous ne pensons pas que cette interprétation soit convenable car NORDHEIM a travaillé sur des échantillons cuits à des températures inférieures à 1450°C et il semble que dans le cas des cokes de brai des modifications de structure notables n'apparaissent pas avant 1600°C.

Dans une deuxième catégorie de publications s'attachant à la modification des réactivités par l'intermédiaire des catalyseurs ou des inhibiteurs de réactions les principaux travaux viennent des écoles russes. Sans revenir sur les travaux de REMPEL (1) on s'attardera sur les publications plus récentes de VETUYKOV (72, 73) qui, tout en s'appuyant sur les travaux de ses prédécesseurs, améliore très nettement les techniques d'introduction des impuretés. Dans la plupart de ces travaux, sauf dans le dernier peut-être (72) on retrouve toutes les conditions de travail dénoncées par AMARIGLIO (75), qui, si elles apportent une amélioration dans les qualités intrinsèques des anodes (telles que oxydabilité, friabilité) ne permettent de juger que difficilement d'un effet de catalyse et de son influence sur la tension (ce qui n'est pas le but des auteurs en général). Les variations de la tension globale de la cellule sont interprétées comme liées à la variation de réactivité chimique. VETUYKOV admet pourtant qu'il pourrait s'introduire un effet supplémentaire dû à la variation de la densité de courant réelle occasionnée par une homogénéisation de la surface de l'électrode. Ce qui reviendrait à décaler les courbes les unes par rapport aux autres, comme nous l'avons montré, du fait que l'on ne maîtrise pas le paramètre surface de l'échantillon.

Chapitre VIII

INFLUENCE DE LA DISTANCE INTERPOLAIRE ET DE LA COMPOSITION DU BAIN

I — INFLUENCE DE LA DISTANCE INTERPOLAIRE.

1) Introduction.

Dans le cadre des phénomènes anodiques qui nous intéressent, qu'entend-on par dépolarisation ? Si l'on en croit BONNIER (79), les auteurs pensent en général que toute réaction qui n'est pas la décharge de l'oxygène peut être considérée comme réaction secondaire et que toute réaction secondaire qui conduit à un abaissement de la tension est une réaction dépolarisante. Aujourd'hui le problème ne se formule pas aussi simplement dans la mesure où l'on doit l'insérer dans un contexte théorique utilisant un langage plus précis. La définition relevée par BONNIER relative aux réactions secondaires convenait particulièrement dans les théories considérant le carbone comme un support électrochimiquement noble : toutes les réactions secondaires étant des réactions dépolarisantes. Maintenant l'on aurait plutôt tendance à penser que les réactions carbone-oxygène sont polarisantes. Reste le problème des réactions secondaires entre produits d'électrolyse. On attribue, en effet, dans de récentes publications (1, 26) une vertu dépolarisante à la réaction entre l'aluminium dissout dans le bain et les gaz n'ayant pas encore quitté l'anode. Cette réaction ayant donc l'avantage d'abaisser la tension et l'inconvénient d'abaisser également le rendement Faraday.

Généralement ce phénomène est mis en évidence en interposant entre anode et cathode un écran ayant pour effet d'empêcher la diffusion de l'aluminium dans le compartiment anodique pour montrer la disparition de l'effet. On peut se demander en fait si un tel écran n'a pas pour effet d'introduire un potentiel

de jonction et d'accentuer un gradient de concentration qui tend à se produire par disparition disymétrique des entités ioniques, par électrolyse, de part et d'autre de l'écran.

Nous avons d'abord tenté de retrouver ces résultats en interposant entre les compartiments anodiques et cathodiques de notre cellule un diaphragme électrolytique. Malheureusement les disques que nous avions fait exécuter, soit en zircone, soit en alumine, se sont révélés d'une grande fragilité au choc thermique. Il nous est apparu que nous pouvions étudier de la même manière l'effet de ces réactions dépolarisantes sur le processus anodique en faisant varier la distance interpolaire dans notre cellule. A une distance interpolaire plus faible correspondant une dépolarisation plus grande. Nous pouvions par la même occasion vérifier s'il y avait un lien entre tension anodique et rendement Faraday puisque l'on sait (15) que la distance interpolaire influe sur le rendement dans la cellule d'électrolyse.

2) Résultats et discussion.

Considérons la réaction (I) qui est responsable de la dépolarisation :

$$2\,Al_d + 3\,CO_2 \rightleftharpoons Al_2O_3 + 3\,C \qquad (I)$$

On peut s'attendre à ce que dans un mélange sans agitation et sans courants de convexion il existe un gradient de concentration en aluminium dissout au voisinage de l'anode. Ce qui a été mis effectivement en évidence (82). GJERSTAD (82) observe de même que le phénomène de transport du métal dissout est l'étape qui impose sa vitesse à la réaction (I). Toutefois le problème reste très controversé. Ainsi SCHADINGER (83) dans les cuves industrielles et THONSTAD (84) montrent que la distance interpolaire n'a pas une grande influence sur la vitesse de réaction. Toutefois dans une cellule de laboratoire où les effets du champ magnétique et des gradients de température peuvent être annulés, on doit s'attendre à une influence dépolarisante pour les faibles distances interpolaires. Ce sera notamment vrai pour nos expériences à des distances inférieures à un centimètre.

Les résultats que nous obtenons (figure 35), montrent que la tension anodique est indépendante de la distance interpolaire. On peut conclure de cette observation que l'effet dépolarisant doit être considéré comme négligeable s'il existe.

On peut de plus ajouter qu'il n'y a pas de lien entre la tension anodique et le rendement Faraday. Ce qui découle de l'observation que le rendement Faraday est très sensible à la variation de distance interpolaire.

Par ailleurs, du côté cathodique les résultats n'apparaissent pas clairement. Toutefois on remarque que pour la distance interpolaire la plus faible la surtension cathodique est plus petite. Nous pensons qu'il y a là, simplement un effet secondaire dû à l'agitation mécanique au voisinage de la cathode qui a pour résultat de diminuer la surtension de concentration qui, comme l'a montré PIONTELLI (34) est importante.

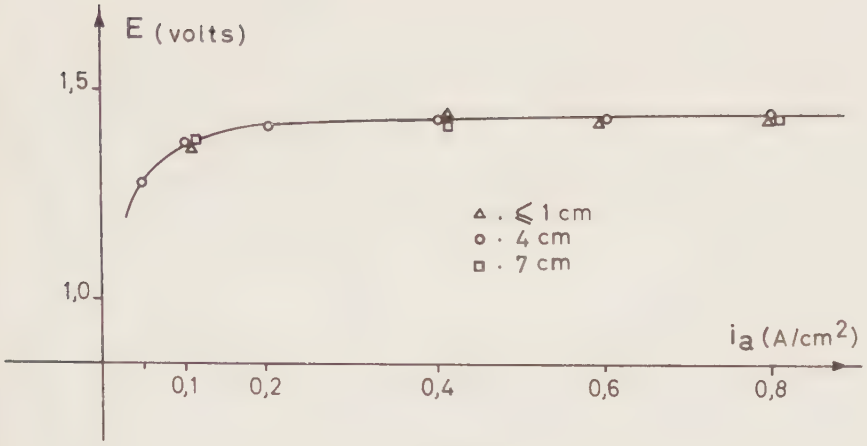


Figure 35

Courbes tension anodique-densité de courant pour différentes distances interpolaires.

II – INFLUENCE DE L'ADDITION DE CRYOLITHE LITHIQUE.

La cryolithe lithique est un produit de synthèse qui peut présenter un grand intérêt dans le cas de l'électrolyse de l'aluminium. Elle ne dissout pratiquement pas l'alumine mais employée en mélange avec la cryolithe sodique elle conduit à un bain dont la température de fusion est plus faible, possédant une densité plus faible et une conductivité électrique plus élevée.

On pouvait donc se demander dans quelle mesure la présence de cryolithe lithique, en modifiant les équilibres de dissociation par exemple, pouvait avoir une influence sur la tension anodique. Nous avons travaillé avec trois teneurs en cryolithe lithique dans un bain saturé en alumine. Composition et température étant choisies à l'aide du diagramme ternaire AlF_6Na_3 - AlF_6Li_3 - Al_2O_3 établi par ROLIN et MUHLETHALER (43).

La figure 36 montre les résultats obtenus. On ne remarque aucune différence notable sauf une légère variation de pente que l'on peut attribuer à l'influence du terme RT dans l'équation de NERNST.

Si l'on remplace une mole de cryolithe sodique par une mole de cryolithe lithique on substitue trois ions Li^+ à trois ions Na^+, du fait que les fluorures de lithium et de sodium sont complètement dissociés. On sait maintenant (85) que le schéma de dissociation des deux cryolithes est le même :

$$AlF_6^{3-} \rightleftharpoons AlF_4^- + 2\,F^-$$

Mais du fait du fort pouvoir polarisant de Li^+ le coefficient de dissociation est légèrement plus élevé dans le cas de la cryolithe lithique (0,297 au lieu de 0,204).

On formera donc les mêmes complexes fluorés. Les études cryoscopiques (86) dans la cryolithe lithique additionnée d'alumine (teneurs inférieures à 1,5% limite de solubilité) montrent que l'on peut admettre le même schéma de dissociation de l'alumine que dans la cryolithe sodique aux mêmes teneurs. On peut donc prévoir que dans les bains où nous travaillons, avec des teneurs en alumine supérieures à 3%, on aura les mêmes entités que dans la cryolithe sodique, c'est-à-dire les mêmes complexes oxy-fluorés. De ce fait il ne devrait pas y avoir d'influence sur la tension. Ce que nous observons.

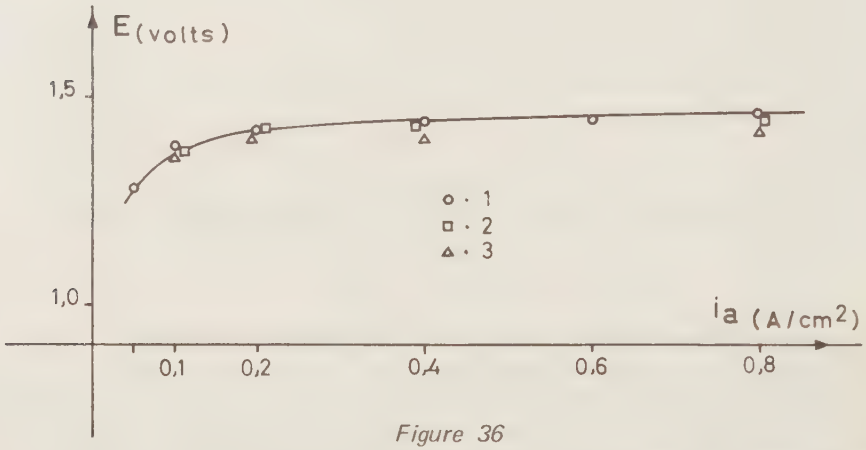


Figure 36

Courbes tension anodique-densité de courant pour des bains ayant différentes teneurs en cryolithe lithique. Teneur (% en poids) :

1. cryolithe lithique 0, alumine 10,5
2. cryolithe lithique 10, alumine 7
3. cryolithe lithique 20, alumine 4

CONCLUSION

Centrer l'intérêt d'une étude sur un sujet aussi restreint que les processus anodiques peut paraître limiter, à priori, le champ des explications puisque, comme nous l'avons dit en introduction toutes les questions relatives aux théories de l'électrolyse sont intimement liées. L'étude de la bibliographie, de laquelle se dégage une grande incohérence qui naît d'abord de l'utilisation approximative d'un vocabulaire confus, le faisceau des explications, a montré que cette limitation s'imposait. Paradoxalement et étant donné la dispersion des questions encore latentes, il peut sembler que cette thèse présente une certaine dispersion dans le choix des objectifs, surtout en ce qui concerne la dernière partie. Il a semblé pourtant utile, dans un but de clarification, de faire le point, une fois de plus, sur un certain nombre de questions. Il en a été ainsi pour les questions rattachées à la dépolarisation de l'électrode.

Notre étude a surtout porté sur l'influence de paramètres rattachés aux propriétés physico-chimiques de la surface de l'électrode. Bien que les processus d'oxydation des carbones en régime chimique ou de diffusion et en régime électrochimique soient différents (dans le premier cas l'on travaille sur une interface solide-gaz, dans le second sur une interface solide liquide-gaz fortement polarisée par un champ électrique), certains faits expérimentaux que ces mécanismes de combustion ont en commun nous ont amené à utiliser quelques conclusions issues des travaux des physico-chimistes. Nous avons essayé de limiter nos emprunts le plus possible à ce que l'on pouvait introduire comme hypothèses les plus probables.

Compte tenu de ces remarques restrictives, nous pensons avoir apporté les indications suivantes :

■ Il découle de nos études sur les graphites que, dans l'intervalle de densités de courant où nous opérons, les effets de la structure sur la réactivité électrochimique ne sont pas sensibles, dans l'intervalle de précision que nous indiquons.

■ Les études entreprises sur les carbones prégraphitiques, avec comme paramètre d'étude la surface totale du corps, et les études complémentaires sur l'influence d'autres paramètres nous ont amené à penser qu'une surtension de réaction, possible, était moins probable que l'intervention d'une surtension d'activation due au transfert des électrons, additionnée **d'un effet de surface** dû au recouvrement progressif par l'oxygène chimisorbé. Ce que nous avons confirmé à l'aide d'un modèle simple que l'on doit considérer comme une première approximation.

■ De cette étude il a découlé une relation empirique entre la surface réelle de réaction et la surface totale du corps

$$s_r = k. \sqrt{s_t}$$

Elle permet donc d'évaluer en première approximation une densité de courant réelle. On devrait pouvoir la retrouver pour les grandes surfaces, par des études de capacité différentielle de la couche double de l'électrode. Ce qui nécessitera de s'attaquer à un problème expérimentalement délicat.

■ Pour trouver une valeur cohérente du coefficient de transfert, nous avons été amené à poser que l'étape électrochimique nécessitait le transfert de deux électrons. Ce qui est en accord avec les travaux expérimentaux les plus récents à ce sujet.

■ Nos conclusions impliquent également que la réactivité chimique d'une anode n'impose pas le comportement électrochimique. Elle intervient dans une relation entre η_a et i_a par l'intermédiaire de la variation d'énergie d'activation d'adsorption par mole adsorbée.

■ Enfin, la recherche des points de comparaison avec d'autres publications a montré combien il était difficile de lier des études faites dans des conditions expérimentales différentes compte tenu des difficultés inhérentes aux sels fondus fluorés, à hautes températures. Nous pensons que toute étude devrait préciser avec grand soin, les conditions expérimentales et donner également le plus d'indications possibles sur les échantillons choisis.

Nous voudrions maintenant revenir sur ce que nous avons appelé un effet de surface dû aux complexes stables chimisorbés. On peut le décrire par l'image suivante : sur certaines plages activées, pour employer le langage de BONNETAIN, de la surface le temps séparant deux impacts conduisant à la décharge d'un ion, en un même centre, est plus court que le temps séparant deux libérations successives de ce même centre. Ce qui se traduira dans le langage par le fait que l'on parle de complexes stables, et dans notre modèle par une constante liée au recouvrement de la surface et à l'occupation des sites. Nous n'avons donc pas, au sens strict de cette dénomination une surtension de réaction. Il est troublant à ce sujet de voir que aucune des études envisageant la possibilité d'une surtension de réaction ne paraît considérer, sauf peut-être VETUYKOV (72), l'éventualité d'une modification de la surface, donc, dans un processus électrochimique de la densité de courant réelle.

De ce travail, nous ne savons pas quelles sont les idées que le proche

avenir retiendra. Essayant d'apporter quelque chose de nouveau dans un domaine déjà très fouillé, nous ne pensons pas avoir été au-dessus de toute critique quant à nos conclusions. Nous espérons que notre travail aidera à changer la formulation des mêmes problèmes pour placer la réflexion dans un cadre nouveau, qu'il amènera, par-là, d'autres chercheurs à poursuivre une étude que nous considérons comme à peine ébauchée.

Annexe 1

NOTES SUR LES CARBONES

1. Cokes de Brai Haute Température

Les Brais Hautes Températures sont des résidus de distillation des goudrons provenant de la décomposition pyrogénée vers 1000 - 1200°C de certaines Houilles. Ils sont ensuite cokéfiés à des températures variables et donnent un coke graphitable. Nous avons utilisé un coke de Brai industriel Allemand Rauxel qui a été cokéfié vers 1000°C.

Le liant utilisé dans les anodes est aussi un brai haute température. Sa densité à 20°C est de 1,30.

2. Coke de Gilsonite

La Gilsonite est une variété de schiste bitumineux pauvre en matières minérales formé de manière comparable au Pétrole. On le trouve dans un gisement aux USA dans les veines de certaines failles tectoniques où il serait remonté en se transformant sous l'action de la pression et de la température. On obtient le coke par craquage de la Gilsonite à 480°C, puis après extinction par voie humide on calcine le produit obtenu vers 1200°C. On obtient un coke comparable aux cokes de Pétrole. Il s'en distingue par sa morphologie interne et par le fait que sa surface s'accroît par combustion jusqu'à environ 70% d'usure.

3. Coke Métallurgique HBL décendré

C'est une variété de coke de Houille préparé vers 1000 - 1100°C par pyrogénation d'une Houille provenant des bassins du Pas-de-Calais.

4. Semi-coke de Brai basse température

Les brais basse température sont obtenus à partir de la distillation d'un goudron basse température provenant de la carbonisation en lit fluidisé à 500°C d'une Houille riche en oxygène. Nous avons utilisé un coke de brai industriel provenant de Chedde (Savoie). Il a été obtenu par cokéfaction à 600°C. Le traitement à basse température, la réticulation précoce qui empêche le départ de certaines impuretés favorisant la formation de ponts latéraux entre les plans carbone, expliquent que le coke ne soit pas graphitable.

5 - 7. Charbons de Bois

A partir de diverses matières premières on les obtient par pyrolyse donnant un résidu de carbone non graphitable. La texture du produit dépend de la matière première et des conditions de carbonisation. Dans notre échantillon le diamètre moyen des pores donnant la plus grande partie de la surface est de 20Å. Une variété nous a été fournie par la Compagnie Industrielle des Piles Electriques.

6. Carbone Vitreux

Il est obtenu par carbonisation de matières organiques à fortes liaisons moléculaires transversales (par exemple Cellulose). Ce qui donne un corps non graphitable, présentant un grand désordre cristallin, très microporeux. Un traitement thermique lors d'un chauffage ultérieur vers 2600 - 3000°C ferme entièrement la porosité.

Tous les échantillons nous ont été fournis par la Société Péchiney et les anodes préparées au Laboratoire de Recherches de Fabrication de cette Société. A l'exception d'une variété de Charbon de Bois et du Carbone Vitreux livrés en plaques cylindriques par la Société Le Carbone-Lorraine.

Annexe II

1. Composition Granulométrique des anodes

Tamis Tyler	10/20	20/48	48/100	100/200	PT 200
Vide de Maille mm	0,9-2	0,4-0,9	0,16-0,4	0,08-0,16	0,08
% dans Anode	20	20	20	15	15

2. Impuretés des différents produits

Taux de Cendres	Coke de Brai	Coke de Gilsonite	Coke HBL Métal.	Semi-coke Brai B.T.	Charbon de Bois
Taux de Cendres %	0,9	0,5	2,5	8,1	3,3
Soufre	0,45	0,70	0,55	0,74	0,56
Fer	0,08	0,056	0,37	1,73	0,074
Silicium	0,13	0,039	0,30	0,41	0,053
Titane	0,0024	0,0026	0,010	0,026	0,002
Vanadium	0,0016	0,0047	0,0015	0,0035	0,0007

BIBLIOGRAPHIE

(Arrêtée en Octobre 1968)

1. S.I. REMPEL — Processus Anodiques dans l'Electrolyse de l'Aluminium, Ed. Scientifique URSS, Sverdlosk, 1961
2. L. FERRAND — Histoire de la Science et des Techniques de l'Aluminium et des Développements Industriels, T. I et II, dist. par Eyrolles Ed., Paris, 1961.
3. J.V. BAIMAKOV, M.M. VETUYKOV — Electrolyse des sels fondus, Ed. Métallurgie, Moscou, Chap. VII, 1966.
4. R. JACOUD — Métaux, Corr. Ind., 505, 299, 1967 - 506, 375, 1967.
5. K. DELIMARSKII, B.F. MARKOV — Electrochemistry of Fused Salts, Sigma Press Pub., 123, 1961
6. P. DROSSBACH — Z. Elektroch., 34, 205, 1928.
7. T.G. PEARSON, J. WADDINGTON — Disc. Faraday Soc., 1, 307, 1947.
8. G.A. ABRAMOV, M.M. VETUYKOV, I.P. GOUPALO, A.R. KOSTIOUKOV — Fondements théoriques de l'Electrométallurgie de l'Aluminium, Moscou, 1953.
9. V.P. MASHOVETZ, A.A. REVAZYAN — Zh. Fiz. Khem., 30, 1006, 1957.
10. M. STERN, G. HOLMES — J. Electroch. Soc., 105, 8, 478, 1958.
11. M. REY — C.R., Acad. Sc. Paris, 260, 5528, 1965.
12. N.E. RICHARDS, B.J. WELCH — Proceedings of the First Australian Conf. of Electrochemistry, Sydney, Pergamon Press, 901, 1964.
13. J. THONSTAD, E. HOVE — Can. J. Chem., 42, 7, 1964.
14. V.P. MASHOVETS, A.A. REVAZYAN — J. Chem. Appl. URSS, 21, 4, 1958
15. M. FERBER — Allumino Nuovo Metallurgia, 9, 453, 1965.
16. M. ROLIN — Bull. Soc. Chim. France, 671, 1960.
17. M. ROLIN — ibid., 267, 1960.
18. H. GUERIN — Les Carbones, T. II, Chap. XVIII, Masson Ed., 1965.
19. J. MERING — Les Carbones, T.I, Chap. IV, Masson Ed., 1965.
20. R.E. FRANKLIN — Acta Cryst., 4, 253, 1951.

21. M. OTTERBEIN, L. BONNETAIN – C.R., Acad. Sc. Paris, 258, 2563, 1964.

22. A.S. JOY – Vacuum, 3 (3), 254, 1953.

23. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER – J. An. Chem. Soc., 60,309, 1938.

24. A.F. ALABYSHEV, M.F. LANTRATOV, A.G. MORACHEVSKII – Reference Electrodes for Fused Salts, Sigma Press Pub., 1965.

25. R. PIONTELLI – Electrodes de Référence et Constitution de la Couche Double, Colloque International CNRS, n 73, Publication CNRS, 251, 1957.

26. R. PIONTELLI – Annals New-York Acad. Sc., 79, 1025, 1960.

27. J. THONSTAD – Electroch. Acta, 13, 3, 449, 1968.

28. M.M. VETUYKOV, R.G. CHUVILYAEV, Izv. VUZ – Tsvetnaya Met., 12, 623, 1965.

29. J. DUBOIS, J. MILLET, S. PALOUS – Electroch. Acta, 12, 3, 241, 1967.

30. A. BORUCKA – Electroch. Acta, 13, 3, 295, 1968.

31. L.N. ANTIPINE, cité par I.K. DELINARSKII, B.F. MARKOV – Electrochemistry of Fused Salts, Sigma Press Pub., 167, 1961.

32. M. ROLIN, A. DUCOURET – Bull. Soc. Chim., 790, 1964.

33. K. GRJOTHEIM, C. KROHN, H. NEBELL, S. PETRUCCI – Omagiu Acad. Prof. Racula Riplan, 269, 1966, Editura Acad. Rep. Socialiste Romania.

34. R. PIONTELLI – Atti Accad. Naz. Lincei, R.C., 26, 18, 1959.

35. K. GRJOTHEIM – Z. Phys. Chem. (Franckfurt), 11, 150, 1957.

36. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI – Electroch. Metal., 2, 217, 1966.

37. R.W. LAITY – Reférence Electrodes, edited by D.J.G. Ives, G.J. Janz, Academic Press, New-York and London, 524, 1961.

38. M. TAKAHASHI, Y. YAMADA – Denki Kagaku, J. Electroch. Soc. of Japan, 32, 133, 1965.

39. M. REY, G. DANNER – Electroch. Acta, 4, 274, 1961.

40. G.R. HENNIG – J. Chem. Phys., 58, 12, 1961.

41. L. BONNETAIN, G. HOYNANT – Les Carbones, T.II, 300, Masson Ed. 1965.

42. J. THONSTAD – Electroch. Acta, sous presse.

43. M. ROLIN, R. MUHLETHALER – Bull. Soc. Chim. France, 2593, 1964.

44. K. GRJOTHEIM – Thèse, Technical University of Norway, Bruns Ed., Trondheim, 1956.

45. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI – Electroch. Acta, 10, 1117, 1965.

46. M.M. VETUYKOV, A. BARAKA – Symposium Franco-Russe sur l'Electrolyse de de l'Aluminium, Leningrad, Sept. 1968.

47. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI – Alluminio Nuovo Met., 12, 623, 1965.

48. J. THONSTAD – Electroch. Acta, sous presse.

49. A.I. BELYAEV – Electrolyte des Bains d'Aluminium, Chap. VIII, Moscou, 1961.

50. M. FERBER – Communication privée.

51. M. LETORT –Revue Universelle des Mines, 16, 6, 255, 1960.

52. A. WHEELER – Adv. in Catalysis, III, 249, Acad. Press Pub., New-York, 1951.

53. L. BONNETAIN – J. Chim. Phys., 58, 1, 34, 1961.

54. L. AUDUBERT – Cinétique Electrochimique, T. II, Puf Ed., 1955.

55. S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING – The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New-York, 1941.

56. F.H. CONSTABLE – Proc. Roy. Soc., A 108, 355, 1925.

57. P. DELAHAY – Double Layer and Electrode Kinetics, 157, Intersc. Pub., New-York 1965.

58. D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL – Chemisorption, Chap. VIII, Butterworths Ed. 1964.

59. D. SCHUHMANN – J. Chim. Phys., 64, 9, 1399, 1967.

60. R. PARSONS – Trans. Faraday Soc., 54, 1053, 1958.

61. P. DELAHAY – Double Layer and Electrode Kinetics, 263, Intersc. Pub., New-York, 1965

62. M. PAUNOVIC – Electrochim. Metal., III, 373, 1968.

63. R. PIONTELLI – Proceedings of the Firts Australian Conf. of Electrochemistry, Sydney, Pergamon Press, 932, 1964.

64. R.A. MARCUS – Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155, 1964.

65. R.A. MARCUS – J. Phys. Chem., 67, 853. 2889, 1962.

66. F. BASOLO, R.G. PEARSON – Mecanism of Inorganic Reactions, 303, J. Wiley Inc., New-York, 1958.

67. T. HURLEN – Electroch. Acta, 7, 653, 1962.

68. D. DUMAS, J. BRENET – Revue Roumaine de Chimie, 14, 11, 1339, 1969.

69. J.O.M. BOCKRIS, H. KITA – J. Electroch. Soc., 108, 676, 1961.

70. P. DROSSBACH, T. HASHINO – J. Electroch. Soc. Japan, 33, 2, 101, 1965. et ibid, 33, 4, 229, 1965.

71. G.F. VEDERNIKOV, M.M. VETUYKOV – Tsvet. Metal., 1, 69, 1967.

72. M.M. VETUYKOV, G.F. VEDERNIKOV, V.V. ROBOSEROV – Symposium Franco-Russe sur l'Electrolyse de l'aluminium, Leningrad, Sept. 1968.

73. L. BONNETAIN, G. HOYNANT – Les Carbones, T. II, 350, Masson Ed., 1965.

74. K. VETTER – Electrochemical Kinetics, Acad. Press, 732, 1967.

75. H. AMARIGLIO – Thèse, Nancy, 1963.

76. E. BARRILLON – Thèse, Paris-Orsay, 1962

77. E. BARRILLON – J. Chim. Phys., 3, 428, 1968.

78. R. NORDHEIM, cité par K. GRJOTHEIM – Thèse Technical University of Norway, Bruns Ed., Trondheim, 1956.

79. E. BONNIER – Bull. Soc. Chim., D. 131, 1950. ibid., D.11, 1954.

80. G. SZEKER – Acta Tech. Hungaricae, X, 91, 1954.

81. H. NOZAKI, K. MIYANCHI – J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Soc. 51, 3, 1948.

82. S. GJERSTAD, B.J. WELCH – J. Electroch. Soc., 111, 976, 1964.

83. R. SCHADINGER – Alluminio, 22, 691, 1953.

84. J. THONSTAD – J. Tidsskr. Kjemi, Bergv. Met., 26, 77, 1966.

85. H. LATREILLE – Thèse, Université de Lyon, 1968.

86. M. MALINOSKY, J. URBANSKA – Chemicke Zvesti, sous presse.

Vu :
Les membres du Jury

MM. J.P. BRENET
J.B. DONNET
J. GUION
C. CRUSSARD

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. H. VIVIEN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 17

Chapitre I - **APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES** 21

I - Montages expérimentaux 21
1. Montage intensiostatique
2. Montage cinétique

II - Cellule d'électrolyse 24
1. Cathode
2. Anode

III - Dispositif expérimental 26
1. Enceinte d'isolement
2. Chauffage et régulation

IV - Dispositif d'alimentation en alumine 28

V - Mode opératoire 28

VI - Produits utilisés 29
1. Cryolithe sodique et cryolithe lithique
2. Tungstène, aluminium et borure de titane

Chapitre II - **CHOIX DES CARBONES - PREPARATION DES ANODES** 31

I - Structure et texture des carbones 31

II - Essai de classification des carbones 32
1. Généralités
2. Graphitation et degré de graphitation
3. Carbones graphitables et non graphitables

III - Evolution de la texture au cours de la combustion 33

IV - Préparation des anodes 34

V - Mesure des surfaces 34

Chapitre III - **CHOIX D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE** 37

I - Généralités 37

II - Choix d'une électrode de référence 38
1. Electrodes à gaz
2. Electrodes du deuxième genre
3. Electrodes métalliques (ou du premier genre)

III - Réalisation et étude de la stabilité de l'électrode Al/Al^{3+} 41

IV - Conclusion 45

Chapitre IV - **ETUDE DES GRAPHITES** 47

I - Généralités 47
1. Variétés examinées
2. Caractéristiques des graphites

II - Courbes tension-densité de courant 48
1. Tracés sans coupure
2. Tracés avec coupure

III - Courbes tension-temps 52
1. Dépolarisation
2. Influence de la température

IV - Etude comparative des résultats obtenus par d'autres chercheurs 54
1. Courbes affectées d'un terme ohmique
2. Premier type de courbes
3. Deuxième type de courbes

Chapitre V - **ETUDE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES** 59
I - Généralités 59
II - Essai de définition de la surface de réaction 59
III - Courbes tension-densité de courant 62
1. Influence de la surface totale de l'échantillon
2. Effets combinés de la structure et de la texture
3. Rôle des impuretés.
IV - Résultats obtenus par d'autres chercheurs 68
V - Courbes tension-temps 70
1. Dépolarisation
2. Etablissement de la tension d'équilibre dynamique
VI - Approche théorique dans le cadre d'un modèle simple..... 71
1. Etude théorique
2. Remarque
3. Calcul du coefficient de transfert α
4. Comportement du carbone vitreux
VII- Conclusions 78
1. Droites de Tafel. Pentes de Tafel
2. Nombre d'électrons échangés au cours du transfert
3. Cas des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm^2

Chapitre VI - **CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE** 81
I - Introduction 81
II - Généralités 82
III - Influence de la température 84
IV - Influence de la vitesse de balayage 84
V - Influence du temps d'électrolyse sur la courbe retour 85

Chapitre VII - **INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT DES ANODES** 87
I - Généralités 87
II - Approche théorique du problème 88
III - Influence de la température de traitement de l'anode 89
IV - Caractéristiques des anodes 90
V - Résultats 91
1. Courbes tension-densité de courant
2. Courbes tension-temps
VI - Etude des résultats d'autres chercheurs 93

Chapitre VIII - **INFLUENCE DE LA DISTANCE INTERPOLAIRE ET DE LA COMPOSITION DU BAIN** 95
I - Influence de la distance interpolaire 95
1. Introduction
2. Résultats et discussion
II - Influence de l'addition de cryolithe lithique 97

CONCLUSION 99

ANNEXE I 103

ANNEXE II 105

BIBLIOGRAPHIE 107

IMPRESSIONS - ÉDITIONS
F. O. T.
79, RUE MAGENTA
69 - VILLEURBANNE